N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 7410

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

PAR

ROBERT TERTIAN

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET :

FLUORESCENCE X
THÉORIE ET PRATIQUE DE L'ANALYSE DES SOLUTIONS LIQUIDES OU SOLIDES PAR UNE MÉTHODE DE DOUBLE MESURE

Thèse soutenue le 7 juin 1972 devant la Commission d'Examen

MM. TRILLAT — *Président*

CASTAING, PANNETIER — *Examinateurs*

MAIRE, THIESSE — *Membres invités*

IMPRIMERIE DURAND
28-LUISANT
—
1972

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 7410

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

PAR

ROBERT TERTIAN

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET :

FLUORESCENCE X
THÉORIE ET PRATIQUE DE L'ANALYSE DES SOLUTIONS LIQUIDES OU SOLIDES PAR UNE MÉTHODE DE DOUBLE MESURE

Thèse soutenue le 7 juin 1972 devant la Commission d'Examen

MM. TRILLAT — *Président*

CASTAING, PANNETIER — *Examinateurs*

MAIRE, THIESSE — *Membres invités*

IMPRIMERIE DURAND
28-LUISANT
—
1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

AVANT-PROPOS

Ce travail sur l'analyse chimique élémentaire quantitative des systèmes minéraux, bien qu'inspiré par des préoccupations pratiques, comporte une partie théorique originale et ne pouvait de ce fait recevoir une pleine consécration qu'avec le sceau de l'Université.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur J.-J. Trillat, Membre de l'Institut, de m'avoir encouragé à cet effort de synthèse et d'avoir accepté de présider ce Jury. Je lui renouvelle ici l'expression de ma vive gratitude pour m'avoir accueilli, il y a maintenant près de trente ans, dans cette belle et fructueuse discipline des rayons X, qui lui doit tant, et pour m'avoir depuis, en maintes circonstances, fait bénéficier de ses conseils ou de son appui.

Que Monsieur le Professeur R. Castaing, Directeur Général de l'Office National des Études et Recherches Aérospatiales, qui a bien voulu, malgré sa lourde charge, examiner mon travail, sache bien quel grand honneur j'en ressens et quel encouragement je trouve dans l'intérêt qu'il veut bien porter à mes efforts.

J'ai le plaisir d'adresser le même remerciement à Monsieur le Professeur G. Pannetier, Secrétaire Général de la Société Chimique de France, intervenant en sa double qualité de physicien et de chimiste et, s'il me permet d'ajouter, en la qualité d'un fidèle ami et condisciple.

Mon travail a été poursuivi et conclu dans les laboratoires de la Société Pechiney-Saint-Gobain entrée, depuis quelques mois, dans « Rhône-Progil », et j'exprime mon extrême reconnaissance à Monsieur X. Thiesse, Directeur de notre Centre de Recherches d'Aubervilliers et à Monsieur G. Maire, Directeur Scientifique de notre Société, pour ce qu'ils m'ont donné la latitude de mener à bien cette recherche. Leur présence dans ce Jury témoigne, s'il était besoin, des liens solides existant entre l'Université et l'Industrie, même au regard de travaux à caractère fondamental. Je remercie également en leur personne, profondément, notre Direction Générale et notre Direction des Recherches pour tous les moyens matériels, intellectuels ou moraux mis à ma disposition au cours d'une carrière déjà longue.

Je n'aurai garde d'oublier, à l'occasion de ce travail dédié à la fluorescence X, de penser à tous ceux de mes collaborateurs qui ont partagé mon enthousiasme pour cette nouvelle discipline, et vécu avec moi les difficultés inévitables des premières années, et je remercie chaleureusement mes collaborateurs actuels, Monsieur R. Geninasca et Monsieur A. Vidal, pour tant de précieux services dans le domaine de la technique et de l'expérimentation. Je remercie enfin particulièrement Madame M. Tardat pour son aide constante et le soin apporté à la présentation matérielle de ce rapport.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 7

1. — *Expression de l'intensité de fluorescence émise par un spécimen homogène (rappel)* 8

1.1. — Image qualitative 8
1.2. — Phénomènes quantitatifs 9
1.3. — Intégration 10

2. — *Fluorescence des solutions. Principe de la méthode de double concentration* 12

2.1. — Généralités 12
2.2. — Cas des solutions 12
2.3. — Méthodes de dilution 13
2.4. — La méthode de double concentration 13
2.5. — Rendement de fluorescence des solutions 14

3. — *Théorie de la correction d'absorption dans le cas d'une excitation bichromatique* 15

3.1. — Généralités 15
3.2. — Calcul de l'erreur de bichromaticité 16

4. — *Théorie de la correction d'absorption étendue au cas d'une excitation polychromatique* 17

4.1. — Intensités intégrées 17
4.2. — Distributions spectrales des tubes à rayons X 18
4.3. — Calcul de l'erreur de polychromaticité 19
4.4. — Exemples pour la correction des effets d'absorption 23
4.5. — Radiation monochromatique équivalente 24

5. — *Calcul de la fluorescence secondaire et étude de la correction des effets d'exaltation* 26

5.1. — Expression de l'intensité de fluorescence secondaire 26
5.2. — Calcul simultané de la fluorescence primaire et secondaire 27
5.3. — Correction de l'effet de matrice (absorption et exaltation) 32

6. — *Mise en œuvre de la méthode de double concentration. Optimalisation* 34

6.1. — Choix des concentrations 35
6.2. — Étalonnage 35
6.3. — Perte au feu 36
6.4. — Pertes de comptage 36
6.5. — Précision pratique 36
6.6. — Remarque sur l'analyse des traces 37

7. — *Applications* 37

7.1. — Liquides 37
7.2. — Solutions solides 37
7.3. — Analyses des roches silicatées 38

8. — *Résumé. Conclusion générale* 43

Bibliographie 44

FLUORESCENCE X

Introduction.

La fluorescence X occupe actuellement une place privilégiée parmi les méthodes industrielles d'analyse en raison de ses qualités propres, à savoir la capacité de déterminer pratiquement tous les éléments, à l'exception seulement des plus légers, dans la gamme la plus étendue de concentrations, soit de quelques dizaines à quelques centaines de ppm jusqu'à 100 %, et cela avec une excellente précision à tous les niveaux. Ces avantages et l'avenir ainsi promis à cette technique justifient le perfectionnement spectaculaire des appareils, déjà parvenus, tant en ce qui concerne l'alimentation et le fonctionnement du spectromètre proprement dit que l'exploitation des mesures, c'est-à-dire le calcul des pourcentages, à l'automaticité complète si on le désire.

Les problèmes qui demeurent pour l'utilisateur concernent les difficultés de l'analyse quantitative *exacte* et les moyens de les résoudre. Ces moyens sont très différents suivant que l'on considère l'un ou l'autre des deux principaux domaines d'application qui sont d'une part la métallurgie, et d'autre part le domaine des matières premières et des produits minéraux qu'on peut encore qualifier de domaine des sciences de la terre, au sens très large. En effet, la position générale du problème d'analyse est bien différente dans les deux cas.

En métallurgie, et en laissant de côté l'étude des matières premières, le problème essentiel concerne le contrôle des alliages métalliques — nous disons bien contrôle, ou ajustement, car il est bien rare qu'on envisage l'analyse d'un alliage vraiment inconnu — et on peut le résumer ainsi : d'une part, les alliages sont généralement homogènes et peuvent être examinés tels que, moyennant une préparation convenable de la surface, ce qui est une première simplification; ensuite les éléments constitutifs sont connus, ainsi que les limites de concentration correspondantes. Si celles-ci sont restreintes, il suffira, pour déterminer un ou plusieurs éléments, de comparer l'échantillon directement à un alliage étalon de même espèce (méthode dite du standard externe) pour pouvoir calculer les concentrations, ce calcul pouvant être alors opéré par un calculateur intégré. Si, à l'opposé, les limites de concentrations sont relativement étendues, il faudra obligatoirement mesurer l'intensité de tous les éléments, à nouveau comparativement à un ou plusieurs alliages étalons, et introduire toutes les données, c'est-à-dire les valeurs d'intensité relative et les coefficients d'influence mutuelle dûment établis, dans un programme de calcul visant à la correction des effets interéléments ou effets de matrice; ce programme, compliqué, est alors nécessairement confié à un calculateur « off-line » qui délivrera l'analyse. On voit donc que l'analyse correcte des alliages métalliques sur une grande échelle nécessite de puissants moyens matériels, mais qu'elle est en quelque sorte mécanisée et ne peut d'ailleurs être rentable qu'à ce prix. Le contrôle de certaines fabrications chimiques, l'industrie des ciments ou du verre par exemple, offre des critères analogues à ceux de la métallurgie.

Par opposition à ces applications de contrôle, caractérisées par l'uniformité, le domaine des sciences de la terre, c'est-à-dire l'investigation des matières premières, roches, minerais, minéraux, etc., est caractérisé par la diversité. Une première difficulté vient de ce que les produits sont en règle générale hétérogènes; il est donc nécessaire, en vue de l'analyse quantitative précise, de les rendre homogènes, ce qui requiert normalement un passage en solution; les solutions solides sont les plus utilisées, suivant la technique bien connue des « perles » de borax et autres fondants. En outre, on n'a généralement ni le désir ni le loisir de procéder à une analyse complète, étant donné qu'on vise essentiellement à la détermination d'un élément ou de quelques éléments de valeur. Enfin, on doit être capable de faire face à des analyses diverses, particulières, pour lesquelles on ne saurait disposer de programmes préétablis. On voit donc que les méthodes de la métallurgie, avec les investissements élevés qu'elles entraînent, seraient ici non seulement injustifiées, en raison du caractère fractionné et dispersé des opérations à couvrir, mais en outre parfaitement inefficaces en l'absence d'une analyse complète, ou prohibitives s'il fallait recourir à une telle

analyse. La correction pour l'effet de matrice, qui est ici encore le problème crucial de l'analyse quantitative, doit donc être recherchée par d'autres voies. Les méthodes les plus utilisées sont les suivantes :

1° Les méthodes de dilution qui atténuent l'effet de matrice grâce à la dilution suffisamment poussée de l'échantillon dans un excès de solvant, ou encore de fondant (borax) lorsqu'on a recours aux solutions solides. C'est sous cette dernière forme que la méthode est le plus souvent utilisée à la suite des travaux originaux de Claisse [1] sur l'analyse quantitative précise des minerais. Une variante, également préconisée par Claisse, mais étudiée plus spécialement par Rose, Adler et Flanagan [2] en vue de l'analyse des roches silicatées, consiste à opérer avec une moindre dilution, cependant qu'on ajoute au fondant un composé absorbant (par exemple de l'oxyde de lanthane) qui agit comme un tampon vis-à-vis de l'échantillon. Ces méthodes sont générales et connaissent de nombreuses applications. Leur inconvénient réside en ce que la qualité des résultats analytiques est obtenue au prix d'une perte souvent très importante de sensibilité.

2° La méthode classique de l'étalon interne [3, 4] qui, bien qu'efficace et précise, ne peut être considérée, sur un plan pratique, comme une méthode générale : il n'est pas possible de l'appliquer pour tous les éléments et elle ne convient pas pour les fortes concentrations; en outre, sa mise en œuvre devient très lourde dès qu'il y a plus de un ou deux éléments à doser. On peut dire la même chose de la méthode d'addition, également classique, et où c'est précisément l'élément à doser qui est ajouté comme étalon interne.

Ces techniques sont les plus importantes et ont déjà ceci en commun qu'elles requièrent, pour une application à la fois commode et rigoureuse, le passage en milieu homogène, c'est-à-dire la préparation d'une solution solide ou liquide. La méthode que nous préconisons, et qui requiert aussi des spécimens homogènes, est un nouveau type de méthode d'addition en ce sens que c'est *l'échantillon lui-même* qui, étant dissous à deux concentrations différentes dans un même fondant ou solvant, *agit comme un étalon interne pour sa propre analyse*, étendue à un nombre quelconque d'éléments. Nous montrerons que c'est un procédé absolument général, qui ne souffre pas des restrictions des méthodes précédentes, et qu'il est capable de fournir des résultats d'une grande exactitude.

La première notion d'une telle méthode est due à Sherman [5], dans un travail sur les intensités de fluorescence des mélanges de corps qui est déjà ancien (1957) et qui à cette époque n'a pas, semble-t-il, suffisamment retenu l'attention. Davies et Kendall [6] ont cependant signalé en 1960, en se référant à Sherman, une application à l'analyse des solutions aqueuses. Ayant redécouvert ce même principe à la fin de 1967, à l'occasion d'une recherche sur l'analyse des terres rares [7], nous en avons établi et assuré progressivement les fondements théoriques [8-16] en même temps que nous poursuivions au laboratoire des applications pratiques et une optimalisation des conditions opératoires. Nous exposerons ces aspects théoriques et pratiques en adoptant le plan suivant :

1. — Expression de l'intensité de fluorescence émise par un spécimen homogène (rappel).

2. — Fluorescence des solutions. Principe de la méthode de double concentration (excitation supposée monochromatique).

3. — Théorie de la correction d'absorption dans le cas d'une excitation bichromatique.

4. — Théorie de la correction d'absorption étendue au cas d'une excitation polychromatique quelconque.

5. — Calcul de la fluorescence secondaire et étude de la correction des effets d'exaltation.

6. — Mise en œuvre de la méthode de double concentration. Optimalisation.

7. — Applications.

8. — Conclusion générale.

1. — Expression de l'intensité de fluorescence émise par un spécimen homogène (rappel).

Nous appelons *spécimen* la préparation sous la forme (pastille comprimée, perle de borax, solution, etc.) où elle est soumise à l'irradiation, afin de bien distinguer de l'échantillon initial, c'est-à-dire le produit (le plus souvent poudre broyée et homogénéisée) dont on demande l'analyse. Puisque notre objectif est l'étude des solutions, nous ne considérerons dans ce qui suit que des spécimens véritablement *homogènes*. Ce sont les seuls qui permettent un contrôle parfait et reproductible de l'émission quantitative, et les seuls aussi auxquels on puisse appliquer en toute rigueur les équations de la théorie. Sans refaire à proprement parler la théorie, puisqu'il ne s'agit que d'un rappel, nous résumerons néanmoins les étapes de la dérivation de l'intensité de fluorescence.

1.1. — *Image qualitative.*

Les spectres d'émission couramment utilisés sont le spectre K et le spectre L. Nous raisonnerons

par exemple sur l'émission de la raie K_α, qui est la plus intense, d'un certain élément A.

L'élément A est caractérisé, vis-à-vis des rayons X d'énergies par exemple décroissantes, par une *courbe d'absorption* qui représente conventionnellement les variations du coefficient d'absorption massique de A, soit μ/ρ, en fonction de la longueur d'onde des rayons X, soit λ. La figure 1 représente

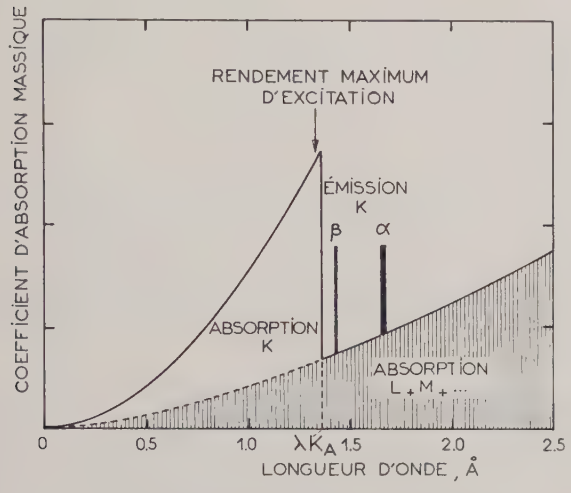


Fig. 1. — Courbe d'absorption d'un élément, A, dans la région de la discontinuité K.

schématiquement cette courbe dans la région de la discontinuité K, longueur d'onde correspondante λK_A. La règle fondamentale de l'excitation par fluorescence est la suivante : seules les radiations d'énergie supérieure à celle qui correspond à la discontinuité, donc de longueurs d'onde plus courtes que λK_A, ont le pouvoir d'exciter la fluorescence K, et leur efficacité pour ce faire est d'autant plus grande qu'elles sont fortement absorbées, donc qu'elles sont plus voisines, mais en deçà, de la limite fixée par la discontinuité; quant aux raies émises, essentiellement K_α et K_β, leur énergie ne peut être qu'inférieure à l'énergie critique de la discontinuité, elles se trouvent donc par rapport à celle-ci du côté des grandes longueurs d'onde, soit dans les positions indiquées par la figure. En se déplaçant suffisamment du côté des grandes longueurs d'onde, on retrouverait une situation analogue dans la région de la discontinuité L.

D'autre part, le rayonnement excitateur ou primaire est caractérisé par une *courbe de distribution d'intensités*, soit $I_0(\lambda) = f(\lambda)$. Il est ordinairement composé d'un spectre continu (rayonnement blanc ou polychromatique) sur lequel se détachent éventuellement des raies caractéristiques intenses; la figure 2 représente par exemple la structure du rayonnement produit par un tube à anticathode de tungstène. Il faut noter que le spectre continu

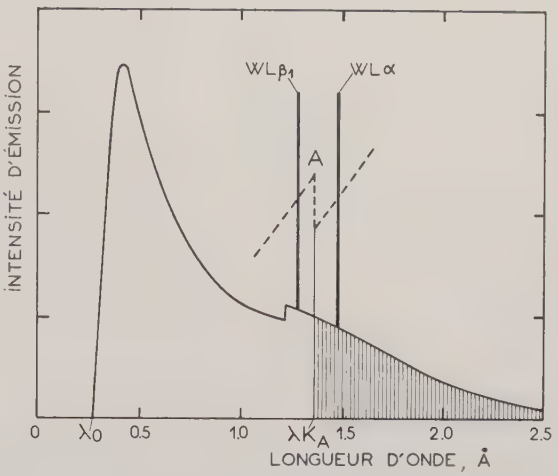


Fig. 2. — Courbe de distribution spectrale du rayonnement émis par une anticathode de tungstène (45 kilovolts).

est limité, du côté des courtes longueurs d'onde, par une valeur λ_0 qui varie en fonction inverse de la tension d'excitation, suivant la loi bien connue de Duane-Hunt. Si le tracé en trait tiré marque la position de la courbe d'absorption d'un spécimen P renfermant un élément fluorescent A dont la discontinuité λK tombe, par exemple, entre $WL\beta_1$ et $WL\alpha$, on doit comprendre, d'après ce qui a été dit précédemment, que seule la partie non hachurée du spectre continu sera efficace pour l'excitation; de même la raie $WL\beta_1$ sera efficace tandis que la raie $WL\alpha$ n'interviendra pas. Ces remarques résument l'aspect qualitatif du mécanisme de l'émission de fluorescence.

1.2. — *Phénomènes quantitatifs.*

La théorie de l'émission de fluorescence a été étudiée par de nombreux auteurs [17-23] et nous nous inspirons par exemple dans ce qui suit de la démonstration donnée par Müller dans son ouvrage « Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz » [24], en adaptant simplement les notations en vue de nos propres développements.

Nous considérons (fig. 3) un spécimen P homogène renfermant une concentration c, à déterminer, de l'élément fluorescent A et recevant un faisceau de rayons X polychromatique, avec une distribution $I_0(\lambda)$, de 1 cm² de section, sous une incidence γ'. En premier lieu, nous allons nous appliquer à déterminer l'intensité du rayonnement fluorescent excité dans l'élément de volume compris entre les profondeurs x et $x + dx$, et plus exactement la fraction renvoyée en direction des fentes du collimateur — soit γ l'angle d'émergence — en précisant encore qu'à des fins de normalisation, cette fraction sera finalement ramenée, par application d'un

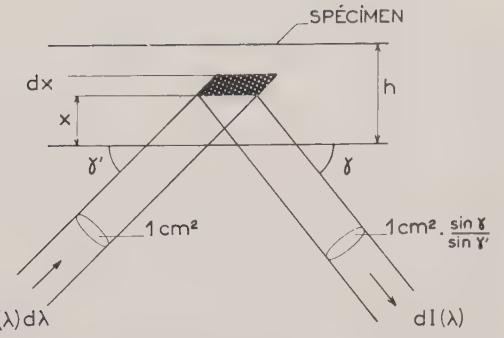


Fig. 3. — Schéma de l'émission du rayonnement de fluorescence.

facteur convenable, à 1 cm² de surface des fentes. Cela dit, et en anticipant sur les explications qui vont être données plus loin, on peut exprimer la partie de l'intensité de fluorescence excitée par une bande monochromatique du spectre, celle comprise entre λ et $\lambda + d\lambda$, par le schéma suivant :

$$dI(\lambda) = \underbrace{I_0(\lambda)\, d\lambda}_{(a)} \cdot \underbrace{e^{-\mu_P(\lambda)\frac{\rho x}{\sin\gamma'}}}_{(b)} \cdot \underbrace{\mu_A(\lambda)\, c\, \frac{\rho\, dx}{\sin\gamma'}}_{(c)} \cdot \underbrace{\frac{S_K - 1}{S_K}}_{(d)} \cdot \underbrace{W_K \cdot p_\alpha \cdot q}_{(e)} \cdot \underbrace{e^{-\mu_P(\lambda_A)\frac{\rho x}{\sin\gamma}}}_{(f)} \cdot \underbrace{\frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma}}_{(g)}$$

avec cette signification des facteurs a, b, c, d, e, f, g :

(a) intensité primaire incidente,

(b) atténuation du faisceau primaire par absorption dans le spécimen,

(c) absorption attribuable à l'élément A contenu dans le volume dx,

(d) facteur de conversion atomique pour une émission K_α, désigné dans la suite par E_A,

(e) facteur géométrique (collimation),

(f) atténuation du rayonnement de fluorescence par absorption dans le spécimen,

(g) facteur de normalisation

et la signification des symboles :

P = spécimen irradié, densité ρ, concentration c de l'élément fluorescent A,

λ = une longueur d'onde du rayonnement primaire avec l'intensité $I_0(\lambda)\, d\lambda$,

λ_A = longueur d'onde de la radiation de fluorescence,

$\mu_A(\lambda)$ = coefficient d'absorption massique de l'élément A pour la longueur d'onde λ,

$\mu_P(\lambda)$ = coefficient d'absorption massique du spécimen P pour la longueur d'onde λ,

$\mu_P(\lambda_A)$ = coefficient d'absorption massique du spécimen P pour la longueur d'onde λ_A,

γ', γ = les angles que forment respectivement le faisceau primaire et le faisceau fluorescent avec la surface du spécimen,

q = le facteur géométrique attaché à la collimation.

Le facteur de conversion atomique E_A est le produit de trois facteurs :

$\frac{S_K - 1}{S_K}$ = la fraction de l'énergie absorbée par l'élément A qui est dévolue à l'émission K, S_K étant le saut d'absorption correspondant; le reste de l'énergie concerne les émissions L, M, etc. (voir fig. 1).

W_K = le rendement de fluorescence, c'est-à-dire la probabilité pour l'atome perturbé dans la couche K, et retournant à un état d'équilibre, d'émettre une radiation électromagnétique plutôt qu'un électron Auger.

p_α = la probabilité d'avoir l'émission de K_α plutôt que de K_β ($p_\alpha + p_\beta = 1$).

L'interprétation de $dI(\lambda)$ est donc la suivante : le faisceau incident voit son intensité initiale (a) affaiblie par la traversée du spécimen nécessaire pour atteindre l'élément de volume dx, d'où le facteur d'atténuation (b). (c) représente la fraction de l'énergie absorbée par l'élément fluorescent A présent dans l'élément de volume considéré. Une partie seulement de cette énergie, fixée par le facteur de conversion atomique E_A ou (d), sert à l'excitation de la raie analytique choisie K_α. Cette radiation est émise dans toutes les directions de l'espace et le facteur géométrique q ou (e) fixe la fraction de l'intensité qui est effectivement émise en direction du collimateur. Le rayonnement de fluorescence est encore affaibli (f) par la traversée du spécimen avant d'émerger enfin et de pénétrer dans le collimateur. Le dernier facteur (g) est celui de normalisation : l'intensité de fluorescence est ramenée à 1 cm² de surface des fentes.

1.3. — *Intégration.*

En ordonnant les facteurs entrant dans l'expression de $dI(\lambda)$, on peut écrire :

$$dI(\lambda) = \underbrace{\frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma}\, q E_A\, c\, \frac{\rho}{\sin\gamma'}\, \mu_A(\lambda) I_0(\lambda)\, d\lambda}_{\text{indépendant de } x} \cdot \underbrace{e^{-\rho x\left[\frac{\mu_P(\lambda)}{\sin\gamma'} + \frac{\mu_P(\lambda_A)}{\sin\gamma}\right]} \cdot dx}_{\text{dépendant de } x} \qquad (1)$$

soit le produit d'un terme indépendant de x par un terme dépendant de x. Le calcul de l'intensité globale émise par le spécimen repose alors sur une double intégration : d'abord, et en supposant provisoirement λ constant, une intégration par rapport à x; ensuite une intégration de l'expression obtenue par rapport à λ pour l'ensemble du spectre.

1.3.1. — *Intégration par rapport à x.*

On peut écrire, en appelant Z le terme indépendant de x, et si h désigne l'épaisseur du spécimen :

$$I(\lambda) = Z \int_0^h e^{-\rho x\left[\frac{\mu_P(\lambda)}{\sin\gamma'}+\frac{\mu_P(\lambda_A)}{\sin\gamma}\right]} . dx$$

$$= Z . \frac{1}{\rho\left[\frac{\mu_P(\lambda)}{\sin\gamma'}+\frac{\mu_P(\lambda_A)}{\sin\gamma}\right]} . \left\{1 - e^{-\rho h\left[\frac{\mu_P(\lambda)}{\sin\gamma'}+\frac{\mu_P(\lambda_A)}{\sin\gamma}\right]}\right\}$$

soit enfin, en remplaçant Z par sa valeur :

$$I(\lambda) = qE_A\, c \frac{\frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma}\mu_A(\lambda)}{\mu_P(\lambda) + \frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma}\mu_P(\lambda_A)} \cdot \left\{1 - e^{-\rho h\left[\frac{\mu_P(\lambda)}{\sin\gamma'}+\frac{\mu_P(\lambda_A)}{\sin\gamma}\right]}\right\} . I_0(\lambda)\, d\lambda \qquad (2)$$

1.3.2. — *Intégration par rapport à λ.*

Cette intégration doit se faire dans les limites de la partie utile du spectre, c'est-à-dire la distribution comprise entre λ_0, limite du spectre du côté des courtes longueurs d'onde, et λK_A, la discontinuité d'absorption de l'élément fluorescent pour l'émission K considérée. Il convient de distinguer trois cas.

Premier cas : Spécimens « infiniment minces » (couches minces).

Nous désignons ainsi, par définition, les spécimens pour lesquels l'épaisseur h est suffisamment petite pour que l'expression dans l'accolade (éq. 2) soit de la forme $1 - e^{-\varepsilon}$ et se confonde avec ε. Une grande simplification se produit alors et $I(\lambda)$ se réduit à :

$$I(\lambda) = \frac{qE_A}{\sin\gamma} \rho hc \mu_A(\lambda) I_0(\lambda)\, d\lambda$$

L'intégration par rapport à λ donne donc simplement :

$$I = \frac{qE_A}{\sin\gamma} \rho hc \int_{\lambda_0}^{\lambda K_A} \mu_A(\lambda) I_0(\lambda)\, d\lambda \qquad (3)$$

et deux observations sont à faire :

1° Posant $m = \rho hc$, on se rend compte que m n'est autre que la masse de l'élément A, par cm², irradiée par le faisceau incident.

2° L'intégrale $\int_{\lambda_0}^{\lambda K_A} \mu_A(\lambda) I_0(\lambda)\, d\lambda$ dépend uniquement de la distribution spectrale incidente, c'est-à-dire des conditions opératoires, mais non de la nature du spécimen. On peut donc faire entrer ce terme dans les constantes et écrire simplement :

$$\boxed{I = \text{Cte}.m} \qquad (4)$$

ce qui est le principe d'une méthode *absolue* de détermination. Mais, hélas, le domaine ainsi couvert correspond à des quantités de substance de l'ordre de 0,1 mg par cm²; les couches minces en question doivent avoir des épaisseurs ne dépassant pas quelques centaines d'Angströms; ce n'est pas là notre problème.

Deuxième cas : Spécimens « infiniment épais ».

Nous considérons maintenant le cas où dans l'accolade (éq. 2) l'épaisseur h est suffisamment grande pour que le terme exponentiel soit négligeable devant l'unité. $I(\lambda)$ se réduit alors à :

$$I(\lambda) = qE_A c \frac{\frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma}\mu_A(\lambda) I_0(\lambda)\, d\lambda}{\mu_P(\lambda) + \frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma}\mu_P(\lambda_A)}$$

et l'intégration par rapport à λ donne alors pour I :

$$\boxed{I = qE_A c \int_{\lambda_0}^{\lambda K_A} \frac{\frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma}\mu_A(\lambda) I_0(\lambda)\, d\lambda}{\mu_P(\lambda) + \frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma}\mu_P(\lambda_A)}} \qquad (5)$$

L'expérience montre qu'en pratique cette condition d'épaisseur « infinie » est réalisée pour des spécimens atteignant, suivant le cas, de quelques dizaines à quelques centaines de microns d'épaisseur ou plus rarement quelques millimètres. Cela signifie que ce cas englobe la très grande majorité des problèmes. Par hypothèse, nous admettons avoir affaire à cette situation dans toute la suite de cette étude.

Troisième cas : Spécimens d'épaisseur finie.

Nous supposons maintenant que le spécimen n'est ni infiniment mince ni infiniment épais. C'est le cas le plus général au point de vue mathématique et il n'y a alors aucune simplification de l'équation 2 de sorte que l'intégration par rapport à λ doit s'écrire :

$$I_h = qE_A c \int_{\lambda_0}^{\lambda K_A} \left\{1 - e^{-\rho h\left[\frac{\mu_P(\lambda)}{\sin\gamma'} + \frac{\mu_P(\lambda_A)}{\sin\gamma}\right]}\right\} \cdot \frac{\frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma}\mu_1(\lambda)I_0(\lambda)\,d\lambda}{\mu_P(\lambda) + \frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma}\mu_P(\lambda_A)} \qquad (6)$$

Cette catégorie de spécimens a été relativement peu étudiée, en raison des difficultés inhérentes au calcul, mais il convient de mentionner que certains expérimentateurs se sont adressés à de tels spécimens en vue d'effectuer une correction d'absorption par transmission [25, 26]. On peut également entrevoir des possibilités de travail en ce domaine en vue de la micro et de la semi-microanalyse par fluorescence X, mais ce n'est point notre objet ici. En résumé, c'est bien de l'expression (5), correspondant au cas des spécimens « épais », que nous partirons pour étudier une nouvelle méthode d'analyse quantitative des solutions.

2. — Fluorescence des solutions. Principe de la méthode de double concentration.

Tout ce que nous allons dire dans ce travail vaut aussi bien pour les solutions ordinaires — aqueuses ou organiques — que pour les solutions solides ou verres qui résultent généralement de la désagrégation de l'échantillon dans un fondant. Nous emploierons donc le terme de solvant pur pour désigner indifféremment l'agent soit de mise en solution, soit de fusion. Il convient cependant de mentionner que notre domaine personnel de travail (analyse des minerais ou des roches) est surtout basé sur l'emploi des techniques de fusion, de sorte que, pour nous, le solvant pur signifie généralement le fondant. C'est pour la même raison que nos exemples numériques, qu'ils soient théoriques ou expérimentaux, concernent essentiellement des solutions solides (à base de borax pour la plupart des minerais, de tétraborate de lithium pour les roches silicatées).

2.1. — *Généralités.*

Ce chapitre est destiné à décrire le principe de notre méthode et à la situer par rapport aux méthodes usuelles de dilution. Pour la simplicité, et pour rendre plus claires nos définitions, nous supposerons, *provisoirement*, que le rayonnement primaire est monochromatique et que nous n'avons affaire qu'à des effets d'absorption, les seuls considérés au chapitre précédent. Les effets d'exaltation ou de renforcement, constituant ce qu'on appelle encore la fluorescence secondaire, ne seront introduits qu'au chapitre 5.

L'intensité de fluorescence d'un spécimen P, homogène et « épais », renfermant une concentration c de l'élément fluorescent A et excité par une radiation monochromatique λ d'intensité $I_0(\lambda)$, se déduit aisément de l'équation générale et prend la forme :

$$I = Qc\,\frac{\mu_A(\lambda)I_0(\lambda)}{\mu_P(\lambda) + \mu_P(\lambda_A)} \qquad (7)$$

où $Q = qE_A \frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma}$ est une constante qui ne dépend que du numéro atomique de A et de l'arrangement du spectromètre mais non de la nature du spécimen, où $\mu_A(\lambda)$ et $\mu_P(\lambda)$ ont la signification habituelle et où $\mu_P(\lambda_A)$ désigne le coefficient d'absorption massique du spécimen P pour la radiation de fluorescence λ_A, mais éventuellement corrigé par le facteur $\sin\gamma'/\sin\gamma$ si celui-ci est différent de l'unité.

En combinant $\mu_A(\lambda)$ et $I_0(\lambda)$, qui sont également indépendants du spécimen, avec Q, de manière à définir une nouvelle constante :

$$Q_1 = Q\mu_1(\lambda)I_0(\lambda) \qquad (8)$$

et en posant, pour plus de commodité dans les dérivations ultérieures :

$$\mu_P(\lambda) = p'$$
$$\mu_P(\lambda_A) = p$$

nous réduisons l'équation à la forme simple :

$$I = Q_1\,\frac{c}{p' + p} \qquad (9)$$

qui est valable pour tout spécimen homogène.

2.2. — *Cas des solutions.*

Supposons maintenant que P désigne une solution, la solution solide par exemple d'un échantillon

primitif E dans un flux donné F, dans les proportions respectives x et $(1 - x)$. Si c_A était la concentration de l'élément A dans l'échantillon initial, nous avons simplement :

$$c = xc_A$$

Quant aux coefficients d'absorption massique p' et p, ils obéissent à la loi d'additivité, de sorte que nous pouvons écrire :

$$p' = xe' + (1 - x)f'$$
$$p = xe + (1 - x)f$$

et par conséquent :

$$p' + p = x(e' + e) + (1 - x)(f' + f)$$

en désignant par e' et e, f' et f les coefficients d'absorption massique de l'échantillon E et du flux F, respectivement pour la radiation primaire λ et la radiation de fluorescence λ_A.

L'intensité de fluorescence associée à une concentration x de l'échantillon dans la solution solide est donc, d'après l'équation (9) :

$$i_x = Q_1 \frac{xc_A}{x(e' + e) + (1 - x)(f' + f)} \qquad (10)$$

ce qui, en posant :

$$\varphi = \frac{e' + e}{f' + f} - 1 \qquad (11)$$

peut encore être écrit :

$$i_x = Q_1 \frac{xc_A}{(f' + f)(1 + \varphi x)} \qquad (12)$$

L'interprétation de ces dernières relations est la suivante :

1° φ mesure le contraste qui existe entre le coefficient d'absorption massique total ou « effectif » de l'échantillon, soit $e' + e$, et celui du solvant pur, soit $f' + f$. S'ils étaient identiques, nous aurions $e' + e = f' + f$ et $\varphi = 0$. Pour cette raison, nous appelons φ le *facteur matriciel* de la solution. Sa valeur numérique est d'autant plus grande que les caractéristiques d'absorption de l'échantillon dépassent davantage celles du solvant pur ou du fondant pur qui sont généralement peu absorbants (φ pourrait cependant devenir négatif dans le cas d'un fondant ou d'un solvant « lourd » dont l'absorption dépasserait celle de l'échantillon, mais ce n'est pas là un cas usuel).

2° Comme $f' + f$, dans l'équation (12), est à nouveau indépendant de l'échantillon, nous pouvons pour un fondant donné définir une nouvelle constante :

$$Q_F = \frac{Q_1}{f' + f} \qquad (13)$$

et mettre l'équation (12) sous la forme :

$$i_x = Q_F xc_A \frac{1}{1 + \varphi x} \qquad (14)$$

qui montre clairement que l'intensité de fluorescence i_x de l'élément A dans une solution est le produit d'une intensité idéale :

$$i'_x = Q_F xc_A \qquad (15)$$

directement proportionnelle à la concentration de l'élément fluorescent en solution, et par conséquent indépendante de la matrice, par un facteur $1/(1+\varphi x)$ qui dépend à la fois de l'individualité de l'échantillon, par φ, et de la concentration x de l'échantillon dans la solution.

2.3. — *Méthodes de dilution.*

L'équation (14) montre que i_x est une fonction hyperbolique de la concentration x. On peut cependant la ramener pratiquement à la linéarité si on fait en sorte que dans le dénominateur $(1 + \varphi x)$, φx soit négligeable devant l'unité, laissant :

$$i_x \sim Q_F xc_A \qquad (16)$$

Cela peut être réalisé, soit en utilisant des concentrations x très faibles (méthode de dilution proprement dite), soit encore en utilisant une dilution modérée et en ajoutant au flux un absorbant qui accroît $(f' + f)$ et par conséquent rend φ plus petit (méthode de dilution avec adjonction d'un absorbant). La linéarité est ainsi approchée et les effets de matrice sont abolis plus ou moins complètement mais c'est, comme nous l'avons dit, au prix d'une perte de sensibilité, d'ailleurs équivalente dans les deux cas, soit qu'elle vienne de la petitesse de x (grande dilution), soit qu'elle vienne de la diminution de Q_F, c'est-à-dire de l'abaissement de la pente de la droite d'étalonnage (méthode avec absorbant).

2.4. — *La méthode de double concentration.*

En revenant à l'équation générale (14) et en n'imposant plus maintenant aucune condition particulière à x, nous pouvons calculer l'intensité idéale :

$$i'_x = Q_F xc_A$$

en combinant *deux* mesures d'intensité, i_x et i_{nx}, à deux concentrations différentes, x et nx, de la solution, n étant appelé le rapport de concentrations ($n > 1$ conventionnellement). Pour ces deux intensités de fluorescence, nous avons en effet :

$$\begin{cases} i_x = Q_F x c_A \dfrac{1}{1 + \varphi x} \\ i_{nx} = Q_F n x c_A \dfrac{1}{1 + \varphi n x} \end{cases}$$

En éliminant φ entre les deux équations, on obtient aisément les relations suivantes :

$$\left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{i_{nx} \cdot i_x}{i_{nx} - i_x} = Q_F x c_A \qquad (17)$$

$$(n - 1) \frac{i_{nx} \cdot i_x}{i_{nx} - i_x} = Q_F n x c_A \qquad (18)$$

qui montrent que la quantité :

$$\frac{i_{nx} \cdot i_x}{i_{nx} - i_x}$$

multipliée par un facteur numérique convenable, $\left(1 - \dfrac{1}{n}\right)$ ou $(n - 1)$ suivant le cas, s'identifie à l'intensité « idéale » de fluorescence correspondant aux solutions de concentration x ou nx respectivement. En conséquence, nous appellerons ces quantités :

$$i'_x = \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{i_{nx} \cdot i_x}{i_{nx} - i_x} \qquad (19)$$

$$i'_{nx} = (n - 1) \frac{i_{nx} \cdot i_x}{i_{nx} - i_x} \qquad (20)$$

les intensités *corrigées* pour les deux solutions.

Les intensités corrigées ainsi déductibles de l'expérience sont entièrement indépendantes des effets d'absorption et directement proportionnelles à la quantité de l'élément fluorescent présent en solution, quelle que soit la nature de l'échantillon. La constante de proportionnalité, Q_F, peut être déterminée simplement à l'aide d'une seule expérience avec un échantillon connu, soit un standard, soit un composé pur, un oxyde par exemple; il faut naturellement user du même flux ou solvant.

Enfin les intensités corrigées et non corrigées correspondant à la solution x, par exemple, sont liées, d'après les équations (14) et (15), par la relation simple :

$$i'_x = i_x(1 + \varphi x) \qquad (21)$$

et il est facile de saisir la signification physique de l'intensité corrigée si, en utilisant les équations (9), (12), (13), (14) et (21), nous écrivons i_x et i'_x de la manière suivante :

$$i_x = Q_1 \frac{x c_A}{p' + p}$$

$$i'_x = Q_F x c_A = Q_1 \frac{x c_A}{f' + f}$$

Nous voyons que la correction qui est opérée consiste à passer de l'intensité mesurée i_x qui dépend de la matrice, par $(p' + p)$, à celle d'une solution théorique qui aurait des paramètres d'absorption constants, ceux du solvant pur $(f' + f)$, et conduit par conséquent à une valeur i'_x indépendante de la matrice.

2.5. — *Rendement de fluorescence des solutions.*

Nous définirons cette notion (qui n'a rien à voir avec le rendement atomique de fluorescence W_K ou W_L...) très simplement par le rapport :

$$R(x) = \frac{i_x}{i_1}$$

où i_x = l'intensité de fluorescence de la solution de concentration x et i_1 = l'intensité de fluorescence qui serait obtenue avec l'échantillon pur et supposé homogène dans les mêmes conditions de travail.

Autrement dit, i_1 correspond à $x = 1$ et nous pouvons écrire :

$$\begin{cases} i_x = Q_F x c_A \dfrac{1}{1 + \varphi x} \\ i_1 = Q_F c_A \dfrac{1}{1 + \varphi} \end{cases}$$

d'où la valeur de $R(x)$:

$$R(x) = \frac{(1 + \varphi)x}{1 + \varphi x} \qquad (22)$$

La figure 4 représente les variations de $R(x)$ en fonction de x pour quelques valeurs du paramètre φ. Ce paramètre dépend de la nature du fondant ou solvant, de celle de l'échantillon et de l'élément fluorescent considéré; sa valeur varie effectivement de quelques unités jusqu'à environ 30 lorsqu'on utilise le borax comme flux, et jusqu'à 50 lorsqu'on utilise le tétraborate de lithium moins absorbant. Les solutions aqueuses donnent des valeurs de φ comparables à celles rencontrées avec $B_4O_7Li_2$.

On peut voir qu'en pratique $R(x)$ prend généralement une valeur élevée, pouvant atteindre la moitié ou même les trois-quarts de l'intensité de fluorescence maximum. On maintient ainsi une grande sensibilité en travaillant sur des solutions relative-

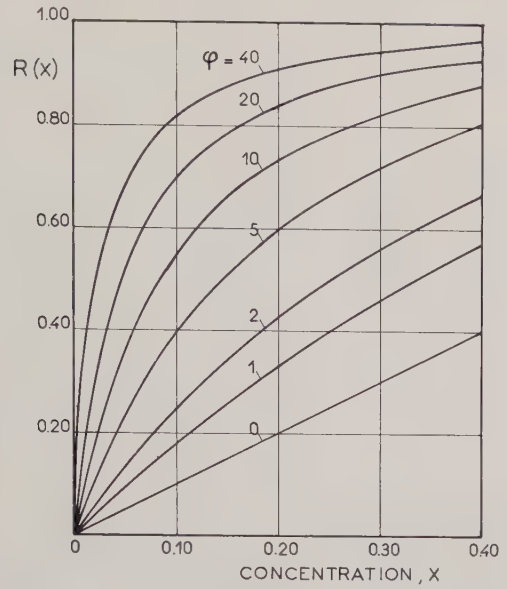


Fig. 4. — Rendement de fluorescence des solutions.

ment concentrées, comme on peut le faire dans la méthode de double concentration. Il est même intéressant de noter que l'intensité de fluorescence d'une solution concentrée ($x = 0{,}5$) peut dans certains cas égaler ou même dépasser celle de l'échantillon pur et pressé; de tels exemples ont été signalés par STRASHEIM et BRANDT [27] qui expliquent ces phénomènes par l'influence de la granulométrie.

3. — Théorie de la correction d'absorption dans le cas d'une excitation bichromatique.

Le but principal de notre travail est de montrer que le principe de la méthode de double concentration, qui est d'une rigueur absolue en rayonnement monochromatique, peut être étendu, moyennant seulement une erreur très faible, au cas usuel d'une excitation polychromatique. Nous devons, pour ce faire, apprendre à composer les contributions des radiations de différentes longueurs d'onde et le présent chapitre, qui concerne le cas, non usuel, d'une excitation « bichromatique », constitue un préliminaire indispensable pour cette étude.

3.1. — *Généralités.*

Imaginons que nous avons à comparer un échantillon inconnu E, de concentration c_A en l'élément A, avec un échantillon de référence ou standard U, de concentration connue γ_A du même élément, en usant d'un rayonnement incident composé de deux radiations, de longueurs d'onde λ_α et λ_β. Nous supposons de plus, pour la simplicité, que les solutions solides préparées pour l'inconnu et le standard sont aux mêmes concentrations, soit x et nx (*). Nous obtiendrons pour l'inconnu et le standard des intensités mesurées qui sont la somme des contributions de λ_α et λ_β, soit pour l'inconnu :

$$\begin{cases} E_x = E_x^{\alpha} + E_x^{\beta} \\ E_{nx} = E^{\alpha}_{nx} + E^{\beta}_{nx} \end{cases} \tag{23}$$

et pour le standard :

$$\begin{cases} U_x = U_x^{\alpha} + U_x^{\beta} \\ U_{nx} = U^{\alpha}_{nx} + U^{\beta}_{nx} \end{cases} \tag{24}$$

Par ailleurs, s'il était possible de faire agir λ_α et λ_β séparément, nous pourrions calculer pour chacune des radiations, puisqu'elles sont monochromatiques, des intensités corrigées qui, suivant l'équation (19) par exemple, sont, pour l'inconnu :

$$\begin{cases} E'^{\alpha}_x = \left(1 - \dfrac{1}{n}\right) \dfrac{E^{\alpha}_{nx} \cdot E^{\alpha}_x}{E^{\alpha}_{nx} - E^{\alpha}_x} \\ E'^{\beta}_x = \left(1 - \dfrac{1}{n}\right) \dfrac{E^{\beta}_{nx} \cdot E^{\beta}_x}{E^{\beta}_{nx} - E_x^{\beta}} \end{cases} \tag{25}$$

et pour le standard, de façon analogue :

$$\begin{cases} U'^{\alpha}_x = \left(1 - \dfrac{1}{n}\right) \dfrac{U^{\alpha}_{nx} \cdot U_x^{\alpha}}{U^{\alpha}_{nx} - U_x^{\alpha}} \\ U'^{\beta}_x = \left(1 - \dfrac{1}{n}\right) \dfrac{U^{\beta}_{nx} \cdot U_x^{\beta}}{U^{\beta}_{nx} - U_x^{\beta}} \end{cases} \tag{26}$$

D'après l'équation (21), nous avons aussi, pour l'inconnu :

$$\begin{cases} E'^{\alpha}_x = E_x^{\alpha}(1 + \varphi_E{}^{\alpha} x) \\ E'^{\beta}_x = E_x^{\beta}(1 + \varphi_E{}^{\beta} x) \end{cases} \tag{27}$$

$\varphi_E{}^{\alpha}$ et $\varphi_E{}^{\beta}$ étant différents puisque φ dépend de la longueur d'onde (équation 11). Nous avons de même, pour le standard :

$$\begin{cases} U'^{\alpha}_x = U_x^{\alpha}(1 + \varphi_U{}^{\alpha} x) \\ U'^{\beta}_x = U_x^{\beta}(1 + \varphi_U{}^{\beta} x) \end{cases} \tag{28}$$

En nous reportant à la signification fondamentale des intensités corrigées (équation 17), nous savons que le rapport des concentrations c_A et γ_A est égal au rapport des intensités corrigées d'où :

$$\frac{c_A}{\gamma_A} = \frac{E'^{\alpha}_x}{U'^{\alpha}_x} = \frac{E'^{\beta}_x}{U'^{\beta}_x} \tag{29}$$

et par conséquent :

$$\frac{c_A}{\gamma_A} = \frac{E'^{\alpha}_x + E'^{\beta}_x}{U'^{\alpha}_x + U'^{\beta}_x} \tag{30}$$

(*) Si les concentrations étaient différentes pour l'inconnu et le standard, l'écriture des équations serait plus complexe mais les conclusions seraient les mêmes.

On voit que les intensités corrigées sont *additives* et il est bien évident que cette propriété vaut quel que soit le nombre de termes α, β, etc. de la sommation. Par ailleurs, si les sommes $E'_x{}^{\alpha} + E'_x{}^{\beta}$ et $U'_x{}^{\alpha} + U'_x{}^{\beta}$ étaient connues, nous serions en droit de leur associer des facteurs matriciels $\varphi_E{}^m$ et $\varphi_U{}^m$ tels que, d'après l'équation (21) :

$$E'_x{}^{\alpha} + E'_x{}^{\beta} = (E_x{}^{\alpha} + E_x{}^{\beta})(1 + \varphi_E{}^m x) \qquad (31)$$

et une relation analogue pour le standard U. En combinant les équations (31) et (27), nous pouvons écrire :

$$1 + \varphi_E{}^m x = \frac{E_x{}^{\alpha}(1 + \varphi_E{}^{\alpha} x) + E_x{}^{\beta}(1 + \varphi_E{}^{\beta} x)}{E_x{}^{\alpha} + E_x{}^{\beta}} \qquad (32)$$

Cette relation montre que le facteur matriciel, de même que la quantité $(1 + \varphi x)$, obéissent aussi à la loi d'additivité, le facteur résultant étant une moyenne pondérée des facteurs individuels sur la base des intensités effectives correspondantes $E_x{}^{\alpha}$, $E_x{}^{\beta}$. Il est à nouveau évident que cette propriété peut être généralisée à un nombre quelconque de composantes, même s'il y en a une infinité. C'est un résultat très important pour pouvoir aborder le cas d'un spectre continu ou d'un rayonnement polychromatique quelconque.

3.2. — *Calcul de l'erreur de bichromaticité.*

Les remarques précédentes sont certes très utiles mais, en pratique, on ne peut atteindre les intensités corrigées individuelles $E'_x{}^{\alpha}$ et $E'_x{}^{\beta}$, $U'_x{}^{\alpha}$ et $U'_x{}^{\beta}$, non plus que leurs sommes. Les seules données sont les intensités mesurées, par exemple pour l'inconnu E_x et E_{nx} (voir équation 23) à partir desquelles nous pouvons seulement calculer une intensité « pseudo-corrigée » E'_x suivant la formule :

$$E'_x = \left(1 - \frac{1}{n}\right)\frac{E_{nx} \cdot E_x}{E_{nx} - E_x} \qquad (33)$$

de même, pour le standard :

$$U'_x = \left(1 - \frac{1}{n}\right)\frac{U_{nx} \cdot U_x}{U_{nx} - U_x} \qquad (34)$$

Le problème qui se pose est alors le suivant : quelle est l'erreur relative ε que nous commettons lorsque nous utilisons les pseudo-valeurs E'_x et U'_x au lieu des valeurs théoriques $(E'_x{}^{\alpha} + E'_x{}^{\beta})$ et $(U'_x{}^{\alpha} + U'_x{}^{\beta})$? Cela revient à calculer les quantités :

$$\begin{cases} \varepsilon_E = \dfrac{E'_x - (E'_x{}^{\alpha} + E'_x{}^{\beta})}{E'_x{}^{\alpha} + E'_x{}^{\beta}} \\ \varepsilon_U = \dfrac{U'_x - (U'_x{}^{\alpha} + U'_x{}^{\beta})}{U'_x{}^{\alpha} + U'_x{}^{\beta}} \end{cases} \qquad (35)$$

Tenant compte des relations (25) et (33), on trouve pour ε_E, par exemple, le résultat suivant :

$$\varepsilon_E = \frac{-(E^{\alpha}_{nx}E_x{}^{\beta} - E^{\beta}_{nx}E_x{}^{\alpha})^2}{[E^{\alpha}_{nx}E_x{}^{\alpha}(E^{\beta}_{nx} - E_x{}^{\beta}) + E^{\beta}_{nx}E_x{}^{\beta}(E^{\alpha}_{nx} - E_x{}^{\alpha})][E^{\alpha}_{nx} - E_x{}^{\alpha} + E^{\beta}_{nx} - E^{\beta}_{x}]} \qquad (36)$$

ainsi qu'une expression analogue pour ε_U.

En introduisant les facteurs φ, nous avons le droit d'écrire, d'après l'équation (21) :

$$\begin{cases} E'_x{}^{\alpha} = E_x{}^{\alpha}(1 + \varphi_E{}^{\alpha} x) \\ E'_{nx}{}^{\alpha} = E_{nx}{}^{\alpha}(1 + n\varphi_E{}^{\alpha} x) \end{cases}$$

En divisant membre à membre et en tenant compte de ce que :

$$E'_{nx}{}^{\alpha} = nE'_x{}^{\alpha}$$

nous obtenons :

$$E_{nx}{}^{\alpha} = nE_x{}^{\alpha}\frac{1 + \varphi_E{}^{\alpha} x}{1 + n\varphi_E{}^{\alpha} x} \qquad (37)$$

et nous avons de même :

$$E_{nx}{}^{\beta} = nE_x{}^{\beta}\frac{1 + \varphi_E{}^{\beta} x}{1 + n\varphi_E{}^{\beta} x} \qquad (38)$$

En portant ces valeurs dans l'équation (36) et en ordonnant, nous obtenons :

$$\varepsilon_E = -(\varphi_E{}^{\alpha} - \varphi_E{}^{\beta})^2 x^2 \frac{nE_x{}^{\alpha}E_x{}^{\beta}}{[E_x{}^{\alpha}(1 + \varphi_E{}^{\alpha} x) + E_x{}^{\beta}(1 + \varphi_E{}^{\beta} x)][E_x{}^{\alpha}(1 + n\varphi_E{}^{\beta} x) + E_x{}^{\beta}(1 + n\varphi_E{}^{\alpha} x)]} \qquad (39)$$

En supposant, finalement, que $E_x{}^{\alpha}$ et $E_x{}^{\beta}$ sont égaux (*), l'équation (39) se réduit à :

$$\varepsilon_E = -(\varphi_E{}^{\alpha} - \varphi_E{}^{\beta})^2 x^2 \frac{1}{[2 + (\varphi_E{}^{\alpha} + \varphi_E{}^{\beta})x]\left[\dfrac{2}{n} + (\varphi_E{}^{\alpha} + \varphi_E{}^{\beta})x\right]} \qquad (40)$$

(*) Le calcul montre que c'est dans ce cas que l'erreur est *maximum*; l'erreur est réduite environ de moitié lorsqu'on passe de :

$$E_x{}^{\alpha}/E_x{}^{\beta} = 1 \quad \text{à} \quad E_x{}^{\alpha}/E_x{}^{\beta} = 5 \quad \text{par exemple.}$$

et on peut naturellement écrire une expression analogue pour ε_U. Nous constatons, grâce à cette formule :

1° que l'erreur ε_E (ou ε_U) est toujours négative,

2° que $|\varepsilon_E|$ décroît rapidement avec x, en raison du terme x^2 au numérateur,

3° que $|\varepsilon_E|$ augmente légèrement lorsque le rapport de concentrations n augmente, en raison du terme $2/n$ au dénominateur,

4° que ε_E s'annule lorsque $\varphi_E{}^\alpha = \varphi_E{}^\beta$ et varie grossièrement comme $(\varphi_E{}^\alpha - \varphi_E{}^\beta)^2$, compte tenu de la variation de la somme $\varphi_E{}^\alpha + \varphi_E{}^\beta$ inscrite au dénominateur.

Les variations de ε_E sont représentées sur les figures 5 et 6 où φ désigne $\varphi_E{}^\beta$ et $\Delta\varphi$ la différence $\varphi_E{}^\alpha - \varphi_E{}^\beta$. La figure 5 correspond à une concentration $x = 0{,}01$ et la figure 6 à une concentration $x = 0{,}03$; nous rappelons que x désigne la moins concentrée des deux solutions; le rapport de concentrations a été choisi égal à 2 dans l'un et l'autre cas. On peut voir d'après ces diagrammes que ε_E demeure toujours relativement petit. L'expérience nous montrera que ε_E peut être maintenu au-dessous de 1 % pour $x = 0{,}01$, au-dessous de 2 % pour $x = 0{,}03$, dans tous les cas usuels. Ces limites valent également pour $n = 3$. Enfin il importe de souligner que le rapport recherché de concentrations c_A/γ_A étant égal à E'_x/U'_x, les erreurs ε_E et ε_U, étant toutes deux négatives, se neutralisent en grande partie, ce qui diminue encore l'erreur finale sur c_A.

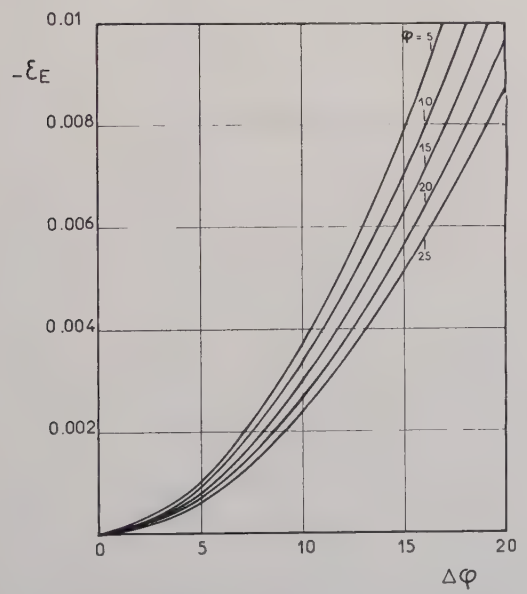


Fig. 5. — Variation de l'erreur de bichromaticité, ε_E, en fonction de φ et de $\Delta\varphi$, pour $x = 0{,}01$.

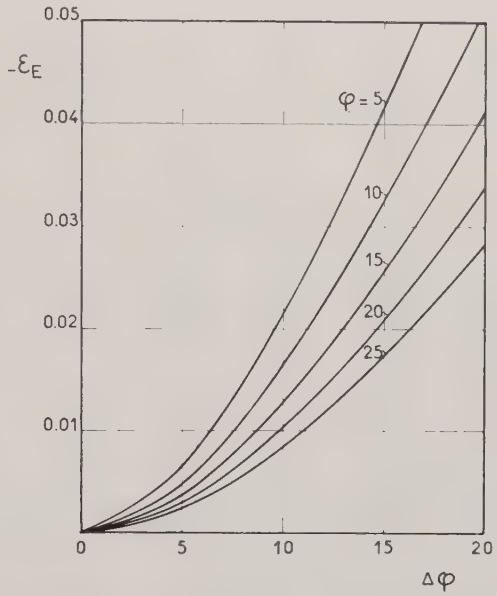


Fig. 6. — Variation de l'erreur de bichromaticité, ε_E, en fonction de φ et de $\Delta\varphi$, pour $x = 0{,}03$.

4. — Théorie de la correction d'absorption étendue au cas d'une excitation polychromatique.

Nous allons procéder dans ce chapitre à une généralisation des notions précédentes : il nous suffira pour la démonstration de considérer uniquement l'échantillon inconnu, en reprenant d'ailleurs les notations simples du chapitre 2.

4.1. — *Intensités intégrées.*

Comme nous l'avons fait remarquer (section 3.1), l'équation (32) est parfaitement générale et nous sommes en droit de l'appliquer à un rayonnement polychromatique quelconque. Ainsi pour un rayonnement caractérisé par une distribution spectrale d'intensités $I_0(\lambda)$, nous pouvons écrire :

$$1 + \varphi_m x = \frac{\int_\lambda [1 + \varphi(\lambda)x]\, di_x}{\int_\lambda di_x} \qquad (41)$$

où φ_m désigne le facteur matriciel résultant ou effectif et di_x l'intensité de fluorescence associée à la bande monochromatique de spectre comprise entre les longueurs d'onde λ et $\lambda + d\lambda$; la solution ici considérée est celle qui renferme une concentration x de l'échantillon. Les limites de l'intégration sont naturellement celles de la portion efficace du spectre (voir chapitre 1).

Comme dans le cas d'une excitation bichromatique, la relation précédente définit une valeur

unique de φ_m quelle que soit la nature du spectre considéré, par exemple un spectre continu, ou bien encore un spectre continu surmonté de raies caractéristiques. En tenant compte de la propriété d'additivité des intensités corrigées soulignée dans la section 3.1, tout va donc se passer comme si le spectre incident se comportait *comme un rayonnement monochromatique* caractérisé par le paramètre spécial φ_m. Le seul inconvénient est, à nouveau, que nous ne pouvons pas, expérimentalement, atteindre l'intensité corrigée théorique qui serait, d'après l'équation (19) :

$$\int_\lambda di'_x = \left(1 - \frac{1}{n}\right) \int_\lambda \frac{di_{nx} \cdot di_x}{di_{nx} - di_x} \qquad (42)$$

mais seulement une intensité pseudo-corrigée obtenue à partir des intensités expérimentales et calculée par conséquent comme dans la section 3.2, équation (33), ce qui donne :

$$i'_x = \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{\int_\lambda di_{nx} \cdot \int_\lambda di_x}{\int_\lambda di_{nx} - \int_\lambda di_x} \qquad (43)$$

Comme dans le cas du rayonnement bichromatique, i'_x devrait être peu différent de la valeur idéale $\int_\lambda di'_x$ et nous appellerons la différence relative « erreur de polychromaticité », soit ε. Nous ne pouvons plus calculer directement ε, puisque nous avons affaire maintenant à un nombre infini de composantes, mais nous sommes néanmoins en mesure de montrer que l'erreur non seulement est du même ordre de grandeur que dans le cas d'une excitation bichromatique, mais qu'elle est en fait beaucoup plus petite dans toutes les situations usuelles. Nous nous appuierons pour cela sur une connaissance précise de la structure effective du spectre primaire.

4.2. — *Distributions spectrales des tubes à rayons X.*

Si l'allure théorique du spectre d'émission d'une anticathode est connue depuis fort longtemps [28-30], de même que l'importance relative des raies caractéristiques, ce n'est que depuis 1968 que nous disposons, grâce aux travaux de Gilfrich et Birks [31], de données expérimentales précises sur la composition du rayonnement émis par les tubes, notamment ceux destinés à la fluorescence X, pour des conditions d'excitation déterminées et à la sortie de la fenêtre, c'est-à-dire dans les conditions mêmes où le faisceau attaque le spécimen. Pour fixer les idées, nous reproduisons dans le tableau 1 à titre d'exemple les résultats de Gilfrich et Birks pour un tube à anticathode de tungstène excité à 45 kilovolts par un générateur à tension constante; ces valeurs et celles correspondant à d'autres tubes commerciaux figurent dans la deuxième édition de l'ouvrage de Birks, *X-ray Spectrochemical Analysis* [32]. Par ailleurs, la figure 7, résumant une

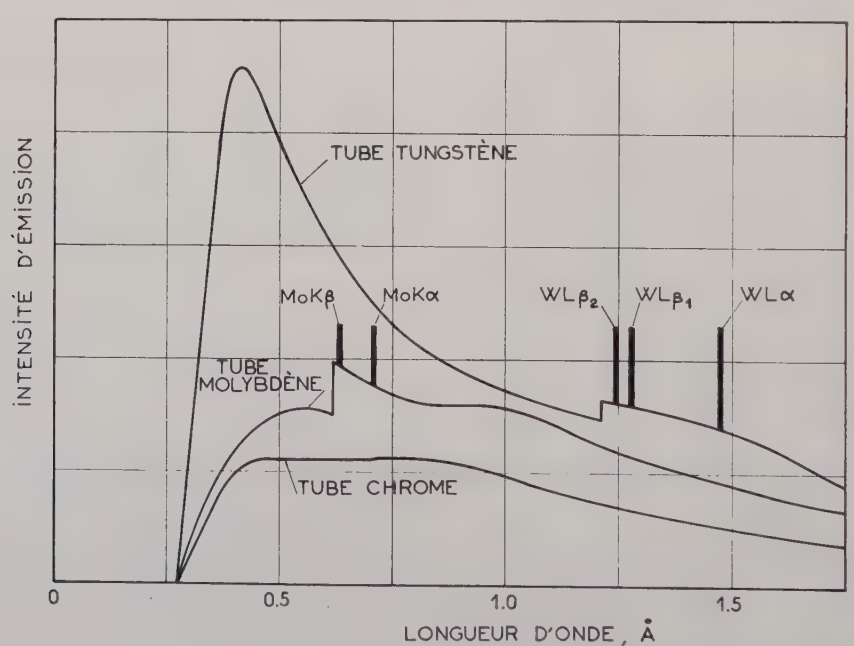


Fig. 7. — Comparaison des courbes de distribution spectrale des anticathodes de tungstène, de molybdène et de chrome (45 kilovolts).

TABLEAU 1

Distribution des intensités spectrales pour un tube à anticathode de tungstène excité à 45 kilovolts, tension constante — $\Delta\lambda = 0{,}02$ Å
(d'après GILFRICH et BIRKS, *loc. cit.*).

Spectre continu

λ (*), Å	I(λ).Δλ	λ (*), Å	I(λ).Δλ
0,29	15,5	1,41	32,0
0,31	36,6	1,43	31,5
0,33	56,8	1,45	30,9
0,35	76,6	1,47	30,3
0,37	96,2	1,49	29,7
0,39	111,1	1,51	29,0
0,41	116,4	1,53	28,3
0,43	114,6	1,55	27,6
0,45	109,9	1,57	26,8
0,47	104,5	1,59	26,0
0,49	99,1	1,61	25,2
0,51	93,9	1,63	24,3
0,53	89,0	1,65	23,2
0,55	84,4	1,67	22,1
0,57	80,3	1,69	21,1
0,59	76,6	1,71	20,1
0,61	73,3	1,73	19,2
0,63	70,1	1,75	18,3
0,65	67,0	1,77	17,5
0,67	64,1	1,79	16,8
0,69	61,2	1,81	16,1
0,71	58,6	1,83	15,5
0,73	56,2	1,85	14,9
0,75	53,9	1,87	14,3
0,77	51,8	1,89	13,7
0,79	49,9	1,91	13,1
0,81	48,2	1,93	12,6
0,83	46,6	1,95	12,2
0,85	45,2	1,97	11,7
0,87	44,0	1,99	11,2
0,89	42,9	2,01	10,8
0,91	42,0	2,03	10,4
0,93	41,2	2,05	10,0
0,95	40,4	2,07	9,7
0,97	39,6	2,09	9,4
0,99	38,8	2,11	9,0
1,01	38,1	2,13	8,6
1,03	37,4	2,15	8,2
1,05	36,7	2,17	7,8
1,07	36,1	2,19	7,5
1,09	35,6	2,21	7,3
1,11	35,1	2,23	7,0
1,13	34,5	2,25	6,7
1,15	33,9	2,27	6,4
1,17	33,4	2,29	6,1
1,19	33,0	2,31	5,9
1,21	33,4	2,33	5,7
1,23	36,2	2,35	5,4
1,25	35,8	2,37	5,1
1,27	35,4	2,39	4,9
1,29	35,0	2,41	4,7
1,31	34,6	2,43	4,5
1,33	34,1	2,45	4,2
1,35	33,5	2,47	3,9
1,37	33,0	2,49	3,7
1,39	32,5	2,51	3,5
2,53	3,3	2,57	2,9
2,55	3,1	2,59	2,7

		λ, Å	I(λ).dλ
Raies caractéristiques	$L\gamma_3$	1,06200	2,6
	$L\gamma_2$	1,06806	10,4
	$L\gamma_1$	1,09855	27,8
	$L\beta_2$	1,24460	180
	$L\beta_1$	1,28181	407
	$L\alpha$	1,47639	592
	L_1	1,6782	13,8

(*) Pour le spectre continu, λ désigne le milieu de l'intervalle Δλ.

partie de ces données, illustre les différences d'allure de répartition entre les principaux tubes (W, Mo, Cr).

4.3. — *Calcul de l'erreur de polychromaticité.*

Au chapitre précédent (section 3.2), la relation (40) et les figures 5 et 6 nous ont montré que la valeur de ε_E dépend essentiellement de la grandeur de x et de celle de $\Delta\varphi$ par rapport à la valeur moyenne de φ. A défaut d'un calcul direct de ε_E, nous pourrons apprécier l'influence de ces mêmes facteurs dans le cas d'une excitation polychromatique en calculant les intensités de fluorescence pour des échantillons typiques soumis à un rayonnement primaire de distribution spectrale connue. En considérant d'une part les contributions à la fluorescence des bandes successives du spectre, assimilables à des radiations monochromatiques, et d'autre part les intensités intégrées, nous pourrons calculer aussi bien l'intensité corrigée théorique, qui est la somme des intensités corrigées monochromatiques, que l'intensité pseudo-corrigée ou pratique, qui est celle accessible expérimentalement; la comparaison de ces deux grandeurs nous fera connaître ε_E. La marche des calculs est illustrée par l'exemple suivant. L'échantillon considéré est le mélange :

$$Y_2O_3\ 20\ \% \ —\ Fe_2O_3\ 80\ \%$$

où l'yttrium est l'élément fluorescent, mesuré sur la raie YK_α ($\lambda_A = 0{,}830$ Å). Le solvant est le borax et les concentrations adoptées pour les deux solutions solides sont $x = 0{,}03$ et $nx = 0{,}10$ de sorte que $n = 3{,}333$. Le rayonnement primaire est celui du tube à anticathode de tungstène excité à 45 kilovolts (cf. tableau 1). Les angles d'incidence et

d'émergence sont supposés tous deux égaux à 45°, de sorte que $\sin\gamma'/\sin\gamma = 1$.

Les calculs effectués à l'aide de la théorie générale (voir section 1.3.2, cas des spécimens « épais ») sont résumés dans le tableau 2. Nous avons rappelé

TABLEAU 2

Calcul de l'erreur de polychromaticité.
Premier exemple, mélange Y_2O_3, 20 % — Fe_2O_3, 80 %.
Tube W, 45 kilovolts.

1	2	3	4	5
λ (Å)	$I_0(\lambda)\,d\lambda$	$di_{0,03}$	$di_{0,10}$	$\frac{di_{0,10}\cdot di_{0,03}}{di_{0,10} - di_{0,03}}$
0,29	15,5	111,3	217,8	225,6
0,31	36,6	307,1	602,0	627,0
0,33	56,8	551,1	1 076	1 295
0,35	76,6	954,0	1 860	1 958
0,37	96,2	1 225,5	2 380	2 526
0,39	111,1	1 638	3 170	3 390
0,41	116,4	2 022	3 900	4 200
0,43	114,6	2 196	4 255	4 570
0,45	109,9	2 271	4 405	4 685
0,47	104,5	2 421	4 620	5 087
0,49	99,1	2 511	4 775	5 300
0,51	93,9	2 607	4 930	5 532
0,53	89,0	2 643	4 980	5 630
0,55	84,4	2 706	5 080	5 792
0,57	80,3	2 751	5 160	5 895
0,59	76,6	2 808	5 240	6 050
0,61	73,3	2 838	5 280	6 140
0,63	70,1	2 868	5 320	6 225
0,65	67,0	2 901	5 350	6 340
0,67	64,1	2 916	5 370	6 380
0,69	61,2	2 952	5 420	6 490
0,71	58,1	4 026 (*)	7 350 (*)	8 900 (*)
	Sommes →	48 224	90 170	103 237

$$\frac{\Sigma\, di_{0,10}\cdot\Sigma\, di_{0,03}}{\Sigma\, di_{0,10} - \Sigma\, di_{0,03}} \rightarrow 102\,963$$

Erreur relative $\varepsilon_E = \dfrac{102\,963 - 103\,237}{103\,237} \times 100 = -0{,}26\ \%$

(*) Ces valeurs sont majorées par un facteur 1,35 pour tenir compte de ce que la dernière bande de longueur d'onde a une largeur de 0,027 Å, au lieu de 0,02 Å.

dans les colonnes 1 et 2 et pour la partie utile du spectre, c'est-à-dire celle comprise entre λ_0 (pour 45 kV, $\lambda_0 = 0{,}275$ Å) et λK_A (pour l'yttrium, $\lambda K_A = 0{,}727$ Å), la distribution spectrale d'intensité par intervalles de 0,02 Å. Nous avons calculé par ailleurs pour chaque valeur de λ les paramètres d'absorption $\mu_A(\lambda)$ et $\mu_P(\lambda)$, ainsi que $\mu_P(\lambda_A)$ pour la radiation de fluorescence, en utilisant des tables classiques de coefficients d'absorption [33], et établi pour chacune des solutions solides la valeur de l'intensité de fluorescence :

$$di = Q x c_A \frac{\mu_A(\lambda) I_0(\lambda)\, d\lambda}{\mu_P(\lambda) + \mu_P(\lambda_A)}$$

correspondant à chaque bande de longueur d'onde de λ à $\lambda + d\lambda$. Pour ce faire, nous donnons à x la valeur 0,03 ou 0,10 suivant le cas et nous ignorons Q et c_A ($c_A = 0{,}20$) qui ne sont ici que des constantes de proportionnalité. Les résultats sont inscrits dans les colonnes 3 et 4 du tableau. Les sommes au bas de ces colonnes représentent les intensités intégrées, c'est-à-dire celles qui seraient mesurées expérimentalement sur les deux solutions. La figure 8 représente la distribution des intensités

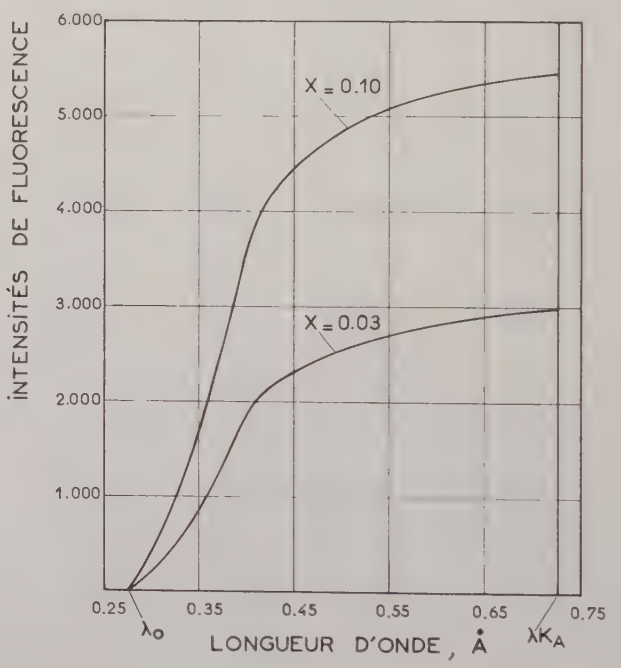


Fig. 8. — Courbes de distribution des intensités de fluorescence pour le mélange : Y_2O_3 20 % — Fe_2O_3 80 % dissous aux concentrations $x = 0{,}03$ et $x = 0{,}10$ dans le borax.

de fluorescence en fonction de la longueur d'onde; quant aux intensités intégrées, elles sont représentées par l'aire comprise entre chacune des courbes et l'axe des abscisses. Nous avons enfin calculé les intensités corrigées correspondant à chaque bande monochromatique en laissant cette fois de côté le

facteur $\left(1 - \frac{1}{n}\right)$ qui est une constante. Les résultats sont inscrits dans la colonne 5 du tableau; la somme est proportionnelle à l'intensité corrigée théorique (équation 42) et atteint 103 237. L'intensité pseudo-corrigée (équation 43) calculée de la même manière est de 102 963, ce qui conduit à une erreur relative : $\varepsilon_E = -0{,}26$ %.

Cette valeur très faible est justifiée par la variation modérée de φ en fonction de λ dans le domaine utile de longueurs d'onde, comme il est montré par la courbe 1 sur la figure 9. Si nous effectuons

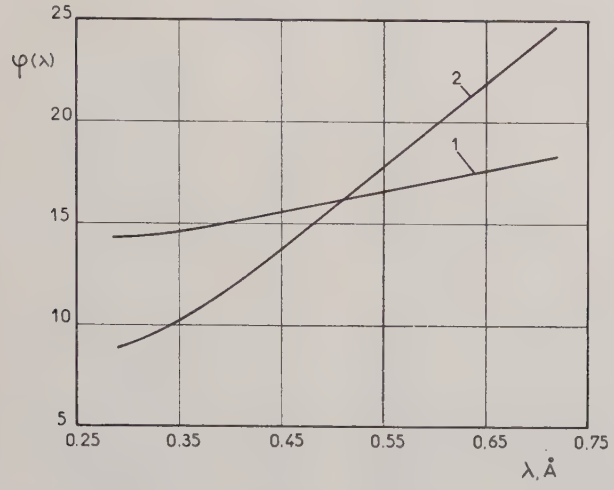


Fig. 9. — Variation du facteur matriciel des solutions, φ, avec la longueur d'onde :
Courbe 1 : cas du mélange Y_2O_3 20 % — Fe_2O_3 80 %.
Courbe 2 : cas de Y_2O_3 pur.

un calcul analogue pour un « échantillon » à 100 % de Y_2O_3 dissous dans le borax aux mêmes concentrations $x = 0{,}03$ et $nx = 0{,}10$, nous obtiendrons une erreur nettement supérieure, $\varepsilon_E = -1{,}4$ %, qui est à rattacher à une variation importante de φ en fonction de λ, variation illustrée cette fois par la courbe 2 sur la figure 9. Mais de telles valeurs de x sont en pratique bien trop importantes pour l'analyse de fortes concentrations de Y_2O_3. Si nous les réduisons par exemple à $x = 0{,}01$ et $nx = 0{,}03$, nous pourrons à nouveau ramener l'erreur ε_E aux environs de 0,30 %. Les données numériques permettant d'établir cette comparaison sont consignées dans le tableau 3.

Au sujet des variations de $\varphi(\lambda)$ (fig. 9), il est important de remarquer que φ serait pratiquement constant s'il n'existait aucune discontinuité d'absorption, provenant de l'échantillon ou du solvant, entre λ_0, début du spectre, et λ_A, la longueur d'onde de la radiation de fluorescence; en effet, tous les éléments suivent la loi de Bragg-Pierce et leurs coefficients d'absorption massique demeurent sensiblement proportionnels, de sorte qu'on peut écrire (voir définition de φ, équation 11) :

$$\frac{e'(\lambda)}{f'(\lambda)} = \frac{e(\lambda_A)}{f(\lambda_A)} = \frac{e' + e}{f' + f} = \varphi(\lambda) + 1 = \text{Cte}$$

En pareil cas, l'erreur serait donc *identiquement nulle*. Généralement, le solvant ne présente pas de discontinuité d'absorption dans le domaine utile de longueurs d'onde. Une erreur relative importante, disons de 1 à 2 %, sur ε_E ne peut donc provenir que d'une forte discontinuité présentée par *l'échantillon* entre λ_0 et λ_A, et due, soit à l'élément fluorescent lui-même s'il est en forte concentration, soit à tout autre élément présent dans la composition en forte proportion. Des concentrations allant jusqu'à 20 % d'un tel élément perturbateur sont sans grande conséquence ainsi que nous l'avons vu avec notre premier exemple (20 % Y_2O_3, tableau 2) et on peut s'attendre de ce fait à une erreur relative n'excédant guère 0,25 à 0,50 % pour la grande majorité des échantillons. L'influence défavorable des très fortes concentrations peut être combattue de l'une des trois manières suivantes :

1° soit en diminuant x et nx, en application de l'équation (40), et comme il vient d'être illustré par l'étude du deuxième exemple (100 % Y_2O_3, tableau 3, comparaison des colonnes 5 et 6).

2° soit en réalisant une dilution préalable de l'échantillon avec un composé convenable, c'est-à-dire exempt de discontinuité, qui permet de diminuer $\Delta\varphi$; cela est également prévu par l'équation (40); ainsi dans notre premier exemple, on peut considérer que Y_2O_3 est dilué par un excès de Fe_2O_3.

3° soit enfin en comparant l'inconnu E à un échantillon standard U pas trop différent de telle sorte que les erreurs ε_E et ε_U, même si elles ne sont pas très petites, sont approximativement égales et se compensent. Il ne faut pas oublier en effet que l'erreur analytique résultante est, dans tous les cas, la différence $\varepsilon_E - \varepsilon_U$.

On peut considérer qu'avec un peu d'expérience l'emploi de cette simple stratégie devrait permettre de réduire l'erreur de polychromaticité dans tous les cas à une valeur négligeable. Des exemples frappants en seront donnés au paragraphe suivant.

Nous avons supposé dans les exemples précédents que nous avions affaire à un spectre primaire continu. Il n'y a aucune différence si nous considérons une distribution plus complexe, par exemple un spectre continu renforcé par des raies caractéristiques intenses, et on peut montrer que c'est au contraire une situation *favorable*. C'est ce qu'illustrent les données du tableau 4 concernant à nouveau le cas de Y_2O_3 pur étudié cette fois en faisant usage

TABLEAU 3

Calcul de l'erreur de polychromaticité.
Deuxième exemple : Y_2O_3 pur. Tube W, 45 kilovolts.

1	2	3	4	5	6
λ	$di_{0,01}$	$di_{0,03}$	$di_{0,10}$	$\frac{di_{0,03} \times di_{0,01}}{di_{0,03} - di_{0,01}}$	$\frac{di_{0,10} \times di_{0,03}}{di_{0,10} - di_{0,03}}$
0,29	48,6	125,4	279	79,4	228
0,31	134,2	345,6	760	219,3	634
0,33	240	612	1 333	395	1 147
0,35	365	945	2 020	594,6	1 776
0,37	530	1 335	2 840	879	2 520
0,39	708	1 770	3 690	1 180	3 400
0,41	870	2 148	4 370	1 462	4 225
0,43	944	2 310	4 640	1 596	4 600
0,45	990	2 400	4 760	1 685	4 840
0,47	1 040	2 490	4 860	1 795	5 105
0,49	1 076	2 550	4 900	1 860	5 320
0,51	1 110	2 615	4 950	1 930	5 545
0,53	1 120	2 625	4 900	1 955	5 620
0,55	1 142	2 655	4 880	2 000	5 820
0,57	1 160	2 670	4 850	2 050	5 940
0,59	1 185	2 685	4 820	2 120	6 065
0,61	1 195	2 700	4 770	2 142	6 225
0,63	1 205	2 690	4 740	2 180	6 220
0,65	1 220	2 685	4 650	2 235	6 350
0,67	1 210	2 670	4 580	2 212	6 405
0,69	1 220	2 655	4 500	2 255	6 475
0,71	1 660 (*)	3 600 (*)	6 010 (*)	3 080 (*)	8 980 (*)
Sommes →	20 373	47 281	88 102	35 904	103 480
			$\frac{\Sigma di_{0,03} \times \Sigma di_{0,01}}{\Sigma di_{0,03} - \Sigma di_{0,01}}$	35 798	
			$\frac{\Sigma di_{0,10} \times \Sigma di_{0,03}}{\Sigma di_{0,10} - \Sigma di_{0,03}}$		102 044
			Erreur relative ε_E	— 0,295 %	— 1,4 %

(*) Ces valeurs sont majorées par un facteur 1,35 pour tenir compte de ce que la dernière bande de longueur d'onde a une largeur de 0,027 Å, au lieu de 0,02 Å.

d'un tube à anticathode de molybdène. Alors que la contribution du spectre continu est, pour sa part, entachée d'une erreur de — 1,3 %, celle du spectre caractéristique, parce qu'il est sensiblement monochromatique, offre une erreur négligeable, inférieure à 0,1 %. Comme cette dernière contribution est importante, car elle représente en effet environ 60 % de l'intensité de fluorescence totale, l'erreur résultante se trouve ramenée de ce fait à — 0,75 %, soit environ la moitié de ce qu'on obtenait avec un spectre continu (voir tableau 3). De même un élargissement du domaine d'intégration, c'est-à-dire une valeur de λK_A, ou λL_A, plus éloignée de λ_0, a une influence favorable sur la précision. C'est ainsi que pour un « échantillon » de Ta_2O_5 pur soumis au rayonnement de l'anticathode de tungstène excitée sous 45 kilovolts

$$(\lambda_0 = 0{,}275 \text{ Å}; \quad \lambda L_{III}Ta = 1{,}256 \text{ Å}; \quad \lambda_A - TaL\alpha_1 = 1{,}522 \text{ Å})$$

nous avons pu calculer une erreur relative ε_E de

TABLEAU 4. — *Calcul de l'erreur de polychromaticité.* Troisième exemple : Y_2O_3 pur. Tube Mo, 45 kilovolts.

1	2	3	4	5
λ	$I_0(\lambda).d\lambda$	$di_{0,03}$	$di_{0,10}$	$\frac{di_{0,10} \times di_{0,03}}{di_{0,10} - di_{0,03}}$
		Spectre continu		
0,29	3,7	30	66	55
0,31	8,8	83	183	153
0,33	13,4	145	314	269
0,35	17,7	218	467	408
0,37	21,8	303	644	572
0,39	25,8	411	857	790
0,41	29,4	543	1 102	1 071
0,43	31,8	640	1 288	1 273
0,45	33,2	725	1 437	1 460
0,47	34,3	816	1 595	1 670
0,49	35,3	910	1 748	1 900
0,51	36,2	1 006	1 905	2 131
0,53	36,8	1 008	2 020	2 359
0,55	37,0	1 162	2 138	2 545
0,57	36,9	1 227	2 222	2 742
0,59	36,7	1 285	2 305	2 905
0,61	36,4	1 338	2 370	3 073
0,63	49,6	1 905	3 345	4 425
0,65	48,6	1 944	3 370	4 595
0,67	47,8	1 992	3 420	4 770
0,69	46,7	2 028	3 440	4 940
0,71	45,7	2 811 (*)	4 670 (*)	7 060 (*)
	Sommes →	22 606	40 906	51 166

$$\frac{\Sigma\, di_{0,10} \times \Sigma\, di_{0,03}}{\Sigma\, di_{0,10} - \Sigma\, di_{0,03}} \rightarrow 50\,100$$

Erreur relative pour le spectre continu $\varepsilon_E = -1{,}3\ \%$

		Raies caractéristiques		
MoKβ	118	4 530	7 950	10 525
MoKα	668	30 390	50 700	75 850
	Sommes →	34 920	58 650	86 375

$$\frac{58\,650 \times 34\,920}{58\,650 - 34\,920} \rightarrow 86\,300$$

Erreur relative pour le spectre caractéristique $\varepsilon_E = -0{,}087\ \%$

Total général	57 526	99 556	137 541

$$\frac{99\,556 \times 57\,526}{99\,556 - 57\,526} \rightarrow 136\,500$$

Erreur relative résultante → $\varepsilon_E = -0{,}75\ \%$

(*) Ces valeurs sont majorées par un facteur 1,35 pour tenir compte de ce que la dernière bande de longueur d'onde a une largeur de 0,027 Å, au lieu de 0,02 Å.

— 0,5 %. Il serait fastidieux de reproduire les calculs correspondants mais il convient d'insister sur ce que l'étalement du spectre est favorable, de même que la présence éventuelle d'une ou plusieurs discontinuités d'absorption entre λ_0 et λK_A ou λL_A. Les exemples que nous avons choisis pour discuter l'erreur de polychromaticité (tableaux 2, 3, 4) sont les plus draconiens; l'erreur relative possible dans la plupart des situations pratiques dépasse rarement quelques millièmes.

4.4. — *Exemples pour la correction des effets d'absorption.*

Nous avons choisi pour cette démonstration quelques éléments présentant des caractéristiques d'absorption très différentes comme le montre le schéma de la figure 10. L'élément fluorescent est

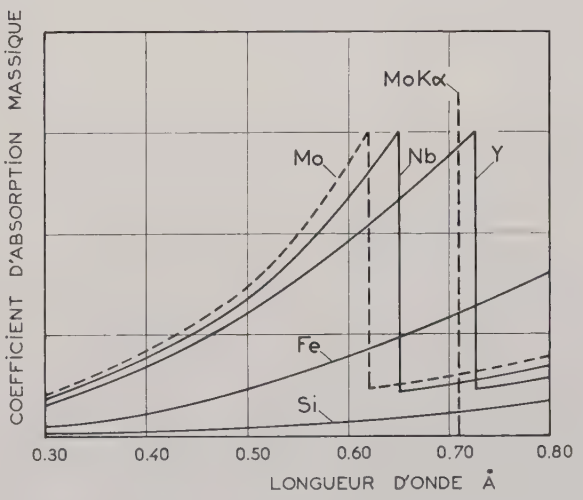


Fig. 10. — Courbes d'absorption des éléments Mo, Nb, Y, Fe, Si, au regard de la radiation MoKα prise comme raie analytique.

le molybdène et la raie analytique est MoKα ($\lambda_A = 0{,}710$ Å), la discontinuité d'absorption λK_A se situant à 0,620 Å. MoO_3 pur constitue le standard avec deux solutions solides, de concentrations $x = 0{,}01$ et $nx = 0{,}03$, ou encore $x = 0{,}03$ et $nx = 0{,}10$ suivant le cas, dans le borax. Les « inconnus », au nombre de quatre, à savoir :

MoO_3 10 % — Nb_2O_5 90 %
MoO_3 20 % — Fe_2O_3 80 %
MoO_3 10 % — Y_2O_3 90 %
MoO_3 10 % — SiO_2 90 %

sont mesurés sur des solutions solides avec $x = 0{,}03$ et $nx = 0{,}10$, relativement très concentrées par conséquent et ceci afin de rendre les effets d'absorption plus considérables. Les intensités intégrées et les intensités corrigées ont été calculées comme

TABLEAU 5

Annihilation des effets d'absorption par l'emploi des intensités corrigées.

Échantillons	Intensités mesurées			Intensités corrigées	Concentrations en MoO_3 %			
						D'après les intensités non corrigées		D'après les intensités corrigées
	$i_{0,01}$	$i_{0,03}$	$i_{0,10}$	$i'_{0,10}$	Vraies	$i_{0,03}$	$i_{0,10}$	$i'_{0,10}$
MoO_3 pur	22 347	51 002	93 275	262 582 (*) 265 172 (**)	100,00	standard	standard	standard
MoO_3 / Nb_2O_5	—	5 168,1	9 573,8	26 204,9	10,00	10,13	10,27	9,98
MoO_3 / Fe_2O_3	—	10 622,5	19 960,5	52 982,4	20,00	20,82	21,40	19,98
MoO_3 / Y_2O_3	—	3 305,5	4 669,2	26 407,0	10,00	6,48	5,01	9,96
MoO_3 / SiO_2	—	7 279,8	20 234,7	26 531,3	10,00	14,3	21,7	10,00

(*) Calculée à partir de $i_{0,03}$ et $i_{0,10}$.

(**) Calculée à partir de $i_{0,01}$ et $i_{0,03}$.

Suivant la stratégie exposée dans le paragraphe 4.3, la valeur de $i'_{0,10}$ de 265 172 est celle recommandée pour les trois derniers exemples qui présentent une variation modérée de φ. L'autre valeur de $i'_{0,10}$ de 262 582, convient mieux au contraire pour le premier mélange avec un excès de Nb_2O_5 et qui présente, tout comme MoO_3 pur, une importante variation de φ.

il est expliqué dans la section 4.3 et pour les mêmes conditions expérimentales (tube tungstène). Enfin le tableau 5 donne les résultats analytiques, c'est-à-dire les concentrations en MoO_3 calculées sur la base des intensités non corrigées et corrigées.

On constate que, lorsqu'on utilise les intensités non corrigées, on note une erreur, légère dans le cas de la matrice de Nb_2O_5, modérée dans le cas de Fe_2O_3 et absolument considérable dans le cas de Y_2O_3 ou de SiO_2. Par contre, aucune erreur appréciable n'est observée lorsqu'on utilise les intensités corrigées, calculées par le procédé de la double mesure. L'extrême précision des vérifications numériques est due à trois raisons :

1° l'exactitude de la théorie,

2° un choix raisonné du standard,

3° le fait que même un certain degré d'incertitude dans les données, par exemple la valeur des coefficients d'absorption massique des éléments, est *sans conséquence* puisque cela revient à supposer des propriétés légèrement différentes des éléments, mais les mêmes naturellement pour les deux solutions solides, de sorte que ces incertitudes sont elles-mêmes compensées.

4.5. — *Radiation monochromatique équivalente.*

La notion d'une radiation monochromatique « équivalente » à un rayonnement polychromatique n'a de sens que si l'on compare au moins deux spécimens. Dans ce cas, la radiation monochromatique équivalente serait celle qui, agissant sur les deux spécimens, entraînerait des réponses *proportionnelles* aux intensités de fluorescence qui sont mesurées en utilisant le rayonnement polychromatique. Sur un plan général, nous n'hésiterons pas à affirmer qu'une telle radiation équivalente n'existe pas [34]. Nous avons bien vu en effet (section 1.3) que le facteur intégrant de l'intensité de fluorescence est modulé à la fois par la distribution d'intensité primaire et par la composition du spécimen, donc de l'échantillon. En conséquence, deux échantillons de structures nettement différentes ne sauraient en règle générale faire apparaître une radiation monochromatique équivalente et une telle éventualité, si elle se produisait, ne pourrait être que fortuite. Mais on conçoit, par contre, qu'une radiation équivalente puisse apparaître, au moins approximativement, pour deux ou plusieurs spécimens offrant une certaine similitude.

Nous avons démontré pour notre part [13, 14] l'existence d'une radiation monochromatique équivalente, caractérisée par une longueur d'onde utile λ_Q, lorsqu'on utilise la méthode de double concentration. Nous avions eu alors recours à une méthode du type « trial and error », appliquée avec succès à toute une série de distributions spectrales classiques, dont un exemple est donné par la figure 11.

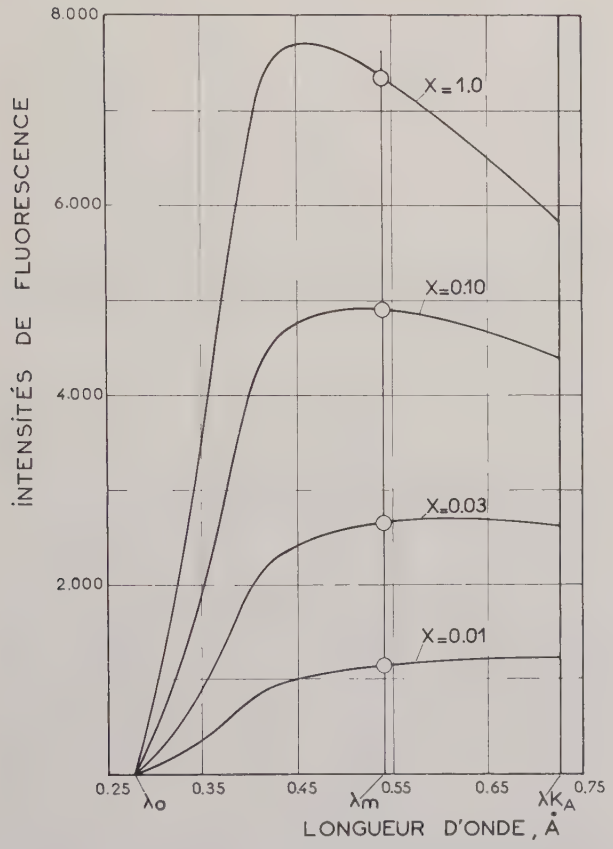


Fig. 11. — Recherche de la radiation monochromatique équivalente, λ_m, pour une série de solutions solides de Y_2O_3 dans le borax.

Mais nous sommes à présent en mesure de prouver *directement* l'existence d'une telle longueur d'onde élective à partir de la théorie ébauchée dans la section 4.1.

En définissant φ_m par la relation :

$$\int_\lambda di'_x = (1 + \varphi_m x) \int_\lambda di_x$$

(équation 41) et en rapprochant de l'équation (21), nous avons vu que φ_m se comporte comme un facteur matriciel qui relie l'intensité mesurée $\int_\lambda di_x$ à l'intensité corrigée théorique correspondante $\int_\lambda di'_x$, dont nous savons maintenant qu'elle est très proche de l'intensité corrigée pratique puisque l'erreur de polychromaticité ε est toujours petite. φ_m existe nécessairement et dans tous les cas, car sa définition n'est autre que l'application correcte du théorème de la moyenne du calcul d'intégrale, et il est donc clair que si nous pouvons associer à φ_m une certaine longueur d'onde λ_m de la distribution spectrale (voir figure 9), λ_m s'identifie forcément à la longueur d'onde précédemment considérée λ_Q. Il est évident qu'au moins une valeur de λ_m apparaît chaque fois que la distribution des intensités de fluorescence est continue, comme dans la figure 8 ou la figure 11 par exemple. S'il intervient au contraire une discontinuité (voir les figures du chapitre 5), il peut arriver qu'il n'y ait pas de valeur de λ_m, bien que φ_m existe toujours. Dans un pareil cas, en vérité assez improbable, nous devrions parler d'une radiation équivalente « virtuelle », sans valeur définie de λ, mais néanmoins parfaitement caractérisée par la valeur de φ_m.

Il est important enfin de remarquer que la valeur de λ_m, qui en règle générale apparaît aussi bien pour l'inconnu que pour le standard, peut être éventuellement différente, voire très différente, dans les deux cas. Ce fait n'entraîne pas de difficulté pour la correction de l'effet de matrice. La théorie précédente a bien montré en effet, grâce aux propriétés cumulatives des intensités corrigées, que seules les intensités intégrées importent, et qu'aucune longueur d'onde particulière n'est *réellement* impliquée. Un éclaircissement supplémentaire est le suivant : en appliquant aux intensités élémentaires di les relations (21) et (14), soit :

$$di'_x = di_x[1 + \varphi(\lambda)x]$$
$$di_x = dQ_F x c_A \frac{1}{1 + \varphi(\lambda)x}$$

avec, d'après les relations (13), (8) et (5)

$$(\sin \gamma'/\sin \gamma = 1) :$$
$$dQ_F = \frac{Q\mu_A(\lambda)I_0(\lambda)\,d\lambda}{f' + f} = qE_A \frac{\mu_A(\lambda)I_0(\lambda)\,d\lambda}{\mu_F(\lambda) + \mu_F(\lambda_A)}$$

nous établissons aisément que :

$$\int_\lambda di'_x = x c_A \int_\lambda dQ_F$$

soit, en posant :

$$\overline{Q}_F = \int_\lambda dQ_F = qE_A \int_{\lambda_0}^{\lambda K_A} \frac{\mu_A(\lambda)I_0(\lambda)\,d\lambda}{\mu_F(\lambda) + \mu_F(\lambda_A)} \qquad (44)$$

$$\int_\lambda di'_x = \overline{Q}_F x c_A \qquad (45)$$

On peut voir alors que la constante de proportionnalité Q_F pour les intensités corrigées dépend de la nature du solvant F et des conditions instrumentales, mais qu'elle est indépendante de la nature de l'échantillon et de toute longueur d'onde particulière. Le concept d'une équivalence monochromatique est donc surtout évoqué pour une raison d'analogie. Le fait capital dans la méthode de double mesure, et ce sera notre conclusion pour ce chapitre, c'est que le spécimen détermine automatiquement, quelle que soit la complexité de la distribution spectrale primaire, *une* valeur de φ_m et fait que la correction d'absorption s'opère d'une manière presque aussi rigoureuse que si nous usions d'un rayonnement purement monochromatique.

5. — Calcul de la fluorescence secondaire et étude de la correction des effets d'exaltation.

Il a été souvent avancé [19, 35] que les effets d'exaltation ou de renforcement pouvaient être assimilés à un phénomène « d'absorption négative ». Par ailleurs, nous avons pu provisoirement supposer que ces effets demeuraient en général peu importants en solution [9, 14]. Aucune de ces hypothèses n'est correcte en vérité de sorte que le problème mérite d'être étudié de plus près. Il nous semble préférable, dans ce chapitre, de considérer directement le cas d'une excitation polychromatique.

5.1. — *Expression de l'intensité de fluorescence secondaire.*

Nous n'avons considéré au chapitre 1 que la fluorescence « primaire », c'est-à-dire celle provoquée, pour un élément donné A, directement par le faisceau incident. Nous allons étudier à présent la fluorescence « secondaire », c'est-à-dire celle éventuellement provoquée par la réaction d'autres éléments présents dans la composition, en raison de leur propre rayonnement de fluorescence primaire (on peut concevoir aussi des effets au second, au troisième degré, etc., mais le calcul montre qu'ils sont pratiquement négligeables). Ces phénomènes, appelés par conséquent effets d'exaltation ou de renforcement, sont moins généraux que les phénomènes d'absorption, car ils sont soumis à la règle suivante. Pour qu'un élément J présent dans l'échantillon soit capable de renforcer la réponse de l'élément fluorescent A, il faut que la radiation

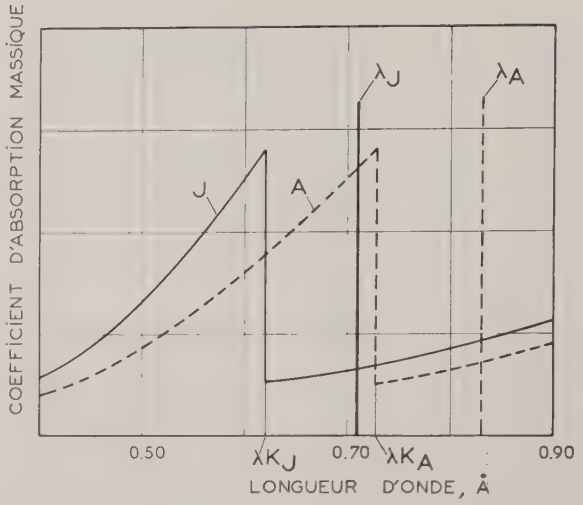


Fig. 12. — Excitation de la fluorescence secondaire d'un élément A par la radiation de fluorescence d'un élément J. Seule la portion du rayonnement primaire comprise entre λ_0 et λK_J participe à ce processus.

de J, soit λ_J sa longueur d'onde, tombe dans la bande d'absorption de A, c'est-à-dire en deçà de λK_A. Il s'ensuit inévitablement que la discontinuité correspondante de l'élément J, soit λK_J, se situe encore plus en deçà; autrement dit on a la situation représentée schématiquement sur la figure 12. Cette remarque étant faite, nous pouvons passer au calcul de l'intensité.

Si nous désignons par P_A la fluorescence normale ou primaire de l'élément A et $S_A(J)$ le supplément d'intensité dû à l'influence de l'élément J, l'intensité totale de fluorescence pour A aura maintenant la forme :

$$I = P_A + \sum_J S_A(J) \qquad (46)$$

où le premier terme est donné par l'équation (5), soit :

$$P_A = qE_A c \int_{\lambda_0}^{\lambda K_A} \frac{\frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma}\mu_A(\lambda)I_0(\lambda)\,d\lambda}{\mu_P(\lambda) + \frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma}\mu_P(\lambda_A)}$$

car nous considérons toujours un spécimen « épais ». Quant à la fluorescence secondaire, elle a été calculée initialement par Gillam et Heal [18], puis par Sherman [20], par Renaud [36] et à nouveau récemment par Shiraiwa et Fujino [37], et nous pouvons l'écrire, avec nos notations habituelles :

$$S_A(J) = \frac{1}{2} qE_A c \int_{\lambda_0}^{\lambda K_J} \frac{\frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma} E_J c_J \mu_A(\lambda_J)\mu_J(\lambda)}{\mu_P(\lambda) + \frac{\sin\gamma'}{\sin\gamma}\mu_P(\lambda_A)} \cdot L.I_0(\lambda)\,d\lambda \qquad (47)$$

avec :

$$L = \frac{\mathrm{Ln}\left\{1 + \dfrac{\mu_P(\lambda)/\sin\gamma'}{\mu_P(\lambda_J)}\right\}}{\mu_P(\lambda)/\sin\gamma'} + \frac{\mathrm{Ln}\left\{1 + \dfrac{\mu_P(\lambda_A)/\sin\gamma}{\mu_P(\lambda_J)}\right\}}{\mu_P(\lambda_A)/\sin\gamma} \qquad (48)$$

où les symboles q, E_A, c, λ_0, λ, λ_A, $\mu_P(\lambda)$, $\mu_P(\lambda_A)$, γ' et γ ont déjà été définis (voir section 1.2) et où de plus :

E_J = facteur de conversion atomique pour l'élément J (à ne pas confondre avec E_A),

c_J = concentration de l'élément J dans le spécimen P,

λK_J = longueur d'onde de la discontinuité d'absorption K de l'élément J (nous supposons que c'est une raie K qui est responsable du renforcement),

λ_J = longueur d'onde de la radiation de fluorescence de l'élément J,

$\mu_J(\lambda)$ = coefficient d'absorption massique de l'élément J pour la longueur d'onde λ,

$\mu_A(\lambda_J)$ = coefficient d'absorption massique de l'élément A pour la radiation λ_J,

$\mu_P(\lambda_J)$ = coeffficient d'absorption massique du spécimen P pour la radiation λ_J.

Nous supposerons qu'il n'y a qu'un seul élément renforçant J, ce qui est suffisant pour notre discussion, et que la condition nécessaire, $\lambda K_J < \lambda K_A$, est remplie. Nous pouvons alors partager le rayonnement primaire en deux parties, celle qui s'étend de λ_0 à λK_J et celle qui s'étend de λK_J à λK_A. La première partie est seule active en ce qui regarde la fluorescence secondaire tandis que les deux parties concourent à la fluorescence primaire. En posant :

$$L_0 = \mu_P(\lambda_J).L \qquad (49)$$

et en supposant à nouveau : $\sin\gamma'/\sin\gamma = 1$, ce qui ne restreint en rien la démonstration, nous pouvons alors écrire :

$$I = \underbrace{qE_A c \int_{\lambda_0}^{\lambda K_J} (1 + k)\frac{\mu_A(\lambda) I_0(\lambda)\, d\lambda}{\mu_P(\lambda) + \mu_P(\lambda_A)}}_{\text{primaire + secondaire}} + \underbrace{qE_A c \int_{\lambda K_J}^{\lambda K_A} \frac{\mu_A(\lambda) I_0(\lambda)\, d\lambda}{\mu_P(\lambda) + \mu_P(\lambda_A)}}_{\text{primaire}} \qquad (50)$$

avec :

$$k = \frac{1}{2} E_J \frac{\mu_J(\lambda)}{\mu_A(\lambda)} L_0 \frac{c_J \mu_A(\lambda_J)}{\mu_P(\lambda_J)} \qquad (51)$$

et :

$$E_J = \frac{S_K - 1}{S_K} . W_k . p_\alpha$$

où

S_K = saut d'absorption de l'élément J à la discontinuité K,

W_K = rendement de fluorescence de l'élément J,

p_α = probabilité d'une émission K_α dans la série K.

Cette formulation (éq. 50) est, à notre avis, la plus commode pour effectuer les calculs numériques.

5.2. — *Calcul simultané de la fluorescence primaire et secondaire.*

Nous avons choisi pour notre premier calcul un exemple frappant offert par un échantillon contenant :

$$Y_2O_3\ 10\ \% \text{ — } MoO_3\ 90\ \%$$

dissous comme à l'ordinaire dans le borax aux deux concentrations : $x = 0{,}03$ et $nx = 0{,}10$ de sorte que $n = 3{,}333$. L'yttrium, avec $\lambda_A = 0{,}830$ Å, est l'élément fluorescent et son intensité est puissamment renforcée par le molybdène présent en grande concentration, avec $\lambda_J = 0{,}710$ Å (nous supposons pour la simplicité que MoKα et MoKβ coopèrent à une longueur d'onde effective de 0,710 Å, celle de MoKα). Les conditions opératoires sont les mêmes que dans la section 4.3 (tube W, 45 kilovolts, $\gamma' = \gamma = 45°$), de sorte que la distribution spectrale incidente est la même. Les résultats des calculs correspondants sont consignés dans le tableau 6 et illustrés par la figure 14. Ils appellent les remarques suivantes :

1° Pour la fluorescence primaire, nous avons suivi la même marche qu'en 4.3, c'est-à-dire que nous avons calculé, pour les deux solutions solides, le facteur intégrant de l'intensité de fluorescence pour chaque valeur de λ, entre $\lambda_0 = 0{,}275$ Å et $\lambda K_A(Y) = 0{,}727$ Å, en négligeant à nouveau les facteurs q, E_A et c_A qui sont ici des constantes de proportionnalité; les intensités sont donc exprimées en unités arbitraires. La distribution des intensités de fluorescence primaire est représentée par les courbes en trait gras sur la figure 14. Le fait intéressant à noter est l'augmentation soudaine de l'intensité de fluorescence primaire à $\lambda = 0{,}62$ Å qui est la discontinuité d'absorption K du molybdène. Au delà de cette valeur, le spécimen devient brusquement plus transparent pour les radiations primaires et tout se passe comme si l'on assistait à un phénomène « d'absorption négative » qu'il ne faut cependant pas confondre avec le phénomène d'exaltation proprement dit.

2° La fluorescence secondaire a été calculée pour

TABLEAU 6

Calcul de la fluorescence primaire et secondaire.
Premier exemple : Y_2O_3 10 %, MoO_3 90 %.

1	2	3	4	5	6	7	8
λ	$I_0(\lambda).d\lambda$	Primaire $di_{0,03}$	k	Secondaire $k.di_{0,03}$	Primaire $di_{0,10}$	k	Secondaire $k.di_{0,10}$
0,29	15,5	124,5	0,458	57,2	275,5	0,948	261
0,31	36,6	342,0	0,458	157	745	0,947	714
0,33	56,8	604,5	0,458	277	1 305	0,941	1 227
0,35	76,6	930	0,458	426	1 980	0,932	1 844
0,37	96,2	1 326	0,456	605	2 763	0,922	2 550
0,39	111,1	1 743	0,444	774	3 588	0,894	3 210
0,41	116,4	2 124	0,434	902	4 300	0,848	3 650
0,43	114,6	2 280	0,424	966	4 550	0,842	3 830
0,45	109,9	2 361	0,418	988	4 655	0,837	3 895
0,47	104,5	2 466	0,405	1 000	4 785	0,806	3 850
0,49	99,1	2 538	0,392	995	4 870	0,775	3 770
0,51	93,9	2 604	0,382	995	4 920	0,758	3 730
0,53	89,0	2 604	0,380	990	4 855	0,750	3 640
0,55	84,4	2 646	0,368	974	4 870	0,722	3 510
0,57	80,3	2 658	0,364	967	4 860	0,714	3 460
0,59	76,6	2 685	0,356	956	4 820	0,697	3 360
0,61	73,3	2 682	0,354	950	4 760	0,690	3 280
	Sommes →	32 718		12 980	62 901		49 780
0,63	70,1	3 456			7 760		
0,65	67,0	3 504			7 850		
0,67	64,1	3 534			7 925		
0,69	61,2	3 579			7 985		
0,71	58,5	4 900 (*)			10 900 (*)		
	Sommes →	18 973			42 420		
	Total général →	51 690		12 980	105 320		49 780
Primaire + Secondaire		64 670			155 100		

(*) Ces valeurs sont majorées par un facteur 1,35 pour tenir compte de ce que la dernière bande de longueur d'onde a une largeur de 0,027 Å, au lieu de 0,02 Å.

l'intervalle de λ_0 à λK_J ($\lambda K_{MO} = 0{,}62$ Å), conformément aux relations (50) et (51), en calculant le facteur k pour chaque valeur de λ et multipliant ensuite par k les termes correspondants de la fluorescence primaire. Les valeurs données à S_K, W_K et p_α pour Mo sont respectivement 5, 0,75 et 1 de sorte que $E_J = 0{,}6$. Les concentrations c_J(Mo) sont 0,018 et 0,06, respectivement, pour les solutions $x = 0{,}03$ et $x = 0{,}10$. Enfin le facteur L_0, compte tenu de (49), peut être écrit :

$$L_0 = \frac{\mathrm{Ln}\left\{1 + \dfrac{\mu_P(\lambda)/\sin\gamma'}{\mu_P(\lambda_J)}\right\}}{\dfrac{\mu_P(\lambda)/\sin\gamma'}{\mu_P(\lambda_J)}} + \frac{\mathrm{Ln}\left\{1 + \dfrac{\mu_P(\lambda_A)/\sin\gamma}{\mu_P(\lambda_J)}\right\}}{\dfrac{\mu_P(\lambda_A)/\sin\gamma}{\mu_P(\lambda_J)}} \qquad (52)$$

c'est-à-dire comme la somme de deux termes de la forme : $\frac{\mathrm{Ln}(1+y)}{y}$ représentés graphiquement par la figure 13. Tous les coefficients d'absorption

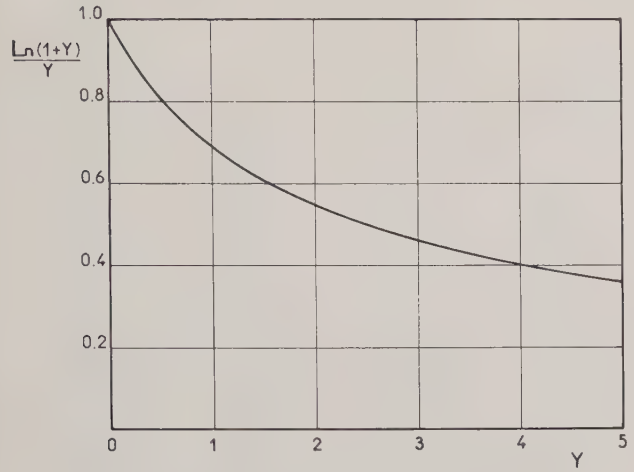


Fig. 13. — Variation de la fonction $\frac{\mathrm{Ln}(1+y)}{y}$.

massique ont été calculés à l'aide des tables usuelles [33].

La fluorescence secondaire est représentée par les aires hachurées sur la figure 14 qui présente l'intérêt de montrer comment le phénomène d'exal-

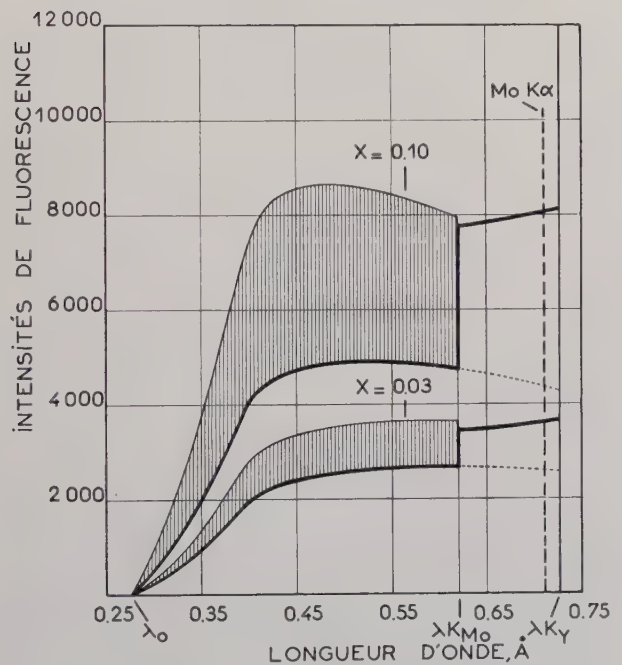


Fig. 14. — Courbes de distribution des intensités de fluorescence primaire (en trait gras) et secondaire (zone hachurée) pour le mélange : Y_2O_3 10 % — MoO_3 90 % dissous aux concentrations $x = 0{,}03$ et $x = 0{,}10$ dans le borax

tation, bien qu'exercé par l'intermédiaire des radiations MoKα et MoKβ, est engendré par la portion du rayonnement primaire qui est active pour l'excitation du spectre K du molybdène. L'effet de renforcement est très important dans cet exemple, puisqu'il s'élève à 20 % de la fluorescence totale pour $x = 0{,}03$ et à 32 % pour $x = 0{,}10$. On peut considérer que c'est pratiquement un maximum pour de telles solutions, compte tenu du domaine de longueurs d'onde choisi (ce sont les plus courtes utilisées en analyse quantitative) et du fait que le molybdène est l'élément le plus favorable pour l'exaltation de l'yttrium.

Il est bien évident qu'une réduction de la concentration en molybdène, en abaissant la valeur de k, amène une nette diminution de l'effet d'exaltation. C'est ce que montrent les données du tableau 7, relatives à un mélange :

$$Y_2O_3\ 10\ \% — MoO_3\ 30\ \% — Fe_2O_3\ 60\ \%$$

étudié dans les mêmes conditions que le précédent. La figure 15 donne une image quantitative de la

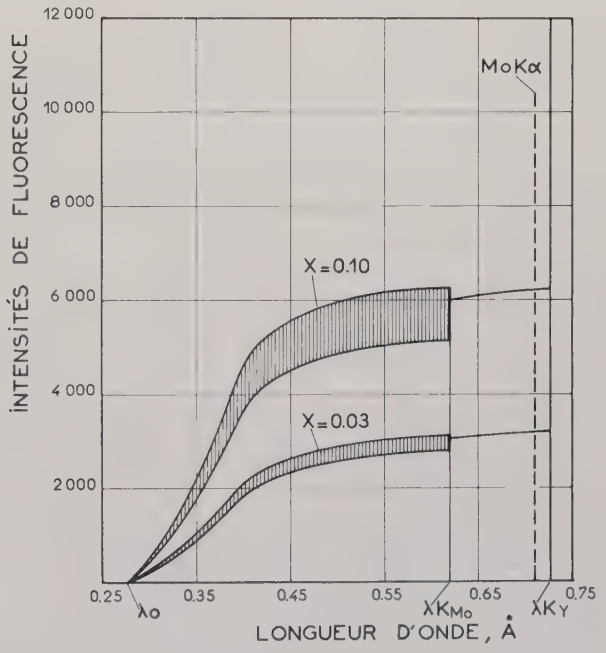


Fig. 15. — Courbes de distribution des intensités de fluorescence primaire (en trait gras) et secondaire (zone hachurée) pour le mélange : Y_2O_3 10 % — MoO_3 30 % — Fe_2O_3 60 % dissous aux concentrations $x = 0{,}03$ et $x = 0{,}10$ dans le borax.

nouvelle situation. Quant aux données du tableau 8, elles se rapportent à un troisième mélange :

$$Y_2O_3\ 10\ \% — CdO\ 90\ \%$$

toujours étudié dans les mêmes conditions. On

TABLEAU 7

Calcul de la fluorescence primaire et secondaire.
Deuxième exemple : Y_2O_3 10 %, MoO_3 30 %, Fe_2O_3 60 %.

1	2	3	4	5	6	7	8
λ	$I_0(\lambda).d\lambda$	Primaire $di_{0,03}$	k	Secondaire $k.di_{0,03}$	Primaire $di_{0,10}$	k	Secondaire $k.di_{0,10}$
0,29	15,5	114,3	0,138	16	231	0,258	60
0,31	36,6	315,6	0,136	43	632	0,256	162
0,33	56,8	563,7	0,135	76	1 123	0,254	285
0,35	76,6	973,5	0,134	131	1 930	0,251	485
0,37	96,2	1 247	0,133	166	2 460	0,248	613
0,39	111,1	1 662	0,132	218	3 260	0,245	800
0,41	116,4	2 046	0,130	267	3 985	0,242	963
0,43	114,6	2 218	0,129	285	4 295	0,238	1 022
0,45	109,9	2 313	0,127	295	4 455	0,235	1 050
0,47	104,5	2 436	0,126	307	4 655	0,232	1 077
0,49	99,1	2 520	0,124	314	4 790	0,229	1 097
0,51	93,9	2 610	0,122	320	4 925	0,226	1 115
0,53	89,0	2 637	0,121	320	4 945	0,223	1 103
0,55	84,4	2 691	0,120	322	5 025	0,220	1 110
0,57	80,3	2 730	0,118	323	5 065	0,217	1 096
0,59	76,6	2 775	0,117	325	5 125	0,214	1 094
0,61	73,3	2 801	0,115	322	5 135	0,210	1 092
	Sommes →	32 653		4 050	62 036		14 214
0,63	70,1	3 063			6 020		
0,65	67,0	3 099			6 080		
0,67	64,1	3 126			6 115		
0,69	61,2	3 162			6 170		
0,71	58,5	4 338 (*)			8 450 (*)		
	Sommes →	16 788			32 835		
	Total général →	49 441		4 050	94 871		14 214
Primaire + Secondaire			53 491			109 085	

(*) Ces valeurs sont majorées par un facteur 1,35 pour tenir compte de ce que la dernière bande de longueur d'onde a une largeur de 0,027 Å, au lieu de 0,02 Å.

constate avec cet exemple que l'effet d'exaltation décroît assez rapidement lorsque le numéro atomique de l'élément renforçant augmente (Mo, 42 - Cd, 48). La fluorescence secondaire n'atteint plus maintenant que 10 % de la fluorescence totale pour $x = 0{,}03$ et 15 % pour $x = 0{,}10$. Il est bien évident, comme le montre la figure 16, que cette diminution est due maintenant au rétrécissement de la partie active de la distribution primaire.

L'équation (51) montre que la valeur de k et par conséquent l'importance relative de la fluorescence secondaire s'accroît avec c_J, c'est-à-dire : soit par un accroissement de la concentration de l'élément renforçant dans l'échantillon, soit par un accroissement de x, qui est la concentration de l'échantillon dans la solution. Ces variations sont illustrées par les données numériques du tableau 9. Il est important de noter que l'effet d'exaltation

TABLEAU 8

Calcul de la fluorescence primaire et secondaire.

Troisième exemple : Y_2O_3 10 %, CdO 90 %.

1	2	3	4	5	6	7	8
λ	$I_0(\lambda).d\lambda$	Primaire $di_{0,03}$	k	Secondaire $k.di_{0,03}$	Primaire $di_{0,10}$	k	Secondaire $k.di_{0,10}$
0,29	15,5	102	0,634	65	187	1,125	210
0,31	36,6	282	0,622	175	507	1,085	550
0,33	56,8	498	0,601	298	886	1,053	933
0,35	76,6	762	0,572	435	1 346	0,997	1 342
0,37	96,2	1 074	0,566	608	1 868	0,972	1 815
0,39	111,1	1 416	0,537	760	2 432	0,924	2 250
0,41	116,4	1 720	0,498	858	2 910	0,854	2 485
0,43	114,6	1 839	0,487	896	3 075	0,835	2 565
0,45	109,9	2 280 (*)	0,476	1 085	3 770 (*)	0,817	3 080
	Sommes →	9 973		5 180	16 981		15 230
0,47	104,5	1 965 (*)			3 800 (*)		
0,49	99,1	2 556			4 930		
0,51	93,9	2 655			5 100		
0,53	89,0	2 688			5 150		
0,55	84,4	2 754			5 260		
0,57	80,3	2 802			5 340		
0,59	76,6	2 859			5 430		
0,61	73,3	2 931			5 480		
0,63	70,1	2 934			5 560		
0,65	67,0	2 997			5 605		
0,67	64,1	2 994			5 630		
0,69	61,2	3 025			5 680		
0,71	58,5	4 100 (*)			7 760 (*)		
	Sommes →	37 260			70 725		
	Total général →	47 233		5 180	87 706		15 230
Primaire + Secondaire		52 413			102 936		

(*) Ces valeurs ont été rectifiées pour tenir compte de la largeur de la bande $\Delta\lambda$ correspondante. La discontinuité K du cadmium se place à 0,464 Å, celle de l'yttrium à 0,727 Å.

pour $x = 0{,}10$, c'est-à-dire pour une solution à 10 %, est déjà *considérable* par rapport à la valeur pour $x = 1{,}0$, correspondant à l'échantillon pur (pas de solvant). On n'a donc pas le droit, sur un plan général, de dire que les effets d'exaltation sont fortement atténués lorsqu'on travaille en solution. Nous avons choisi un élément comme l'yttrium pour ces calculs parce qu'il est particulièrement sensible à l'exaltation en raison du domaine de courtes longueurs d'onde qui est le sien. Pour des longueurs d'onde plus grandes, c'est-à-dire pour des éléments de moindre numéro atomique, les phénomènes d'exaltation seront moins prononcés parce que le rendement de fluorescence W_K diminue, entraînant par là une diminution de E_J. Il est vraisemblable que les effets de renforcement sont faibles, voire négligeables, dans le cas des éléments légers. Disons enfin que nous trouverions une situation analogue à ce qui précède en ce qui concerne l'excitation des spectres L.

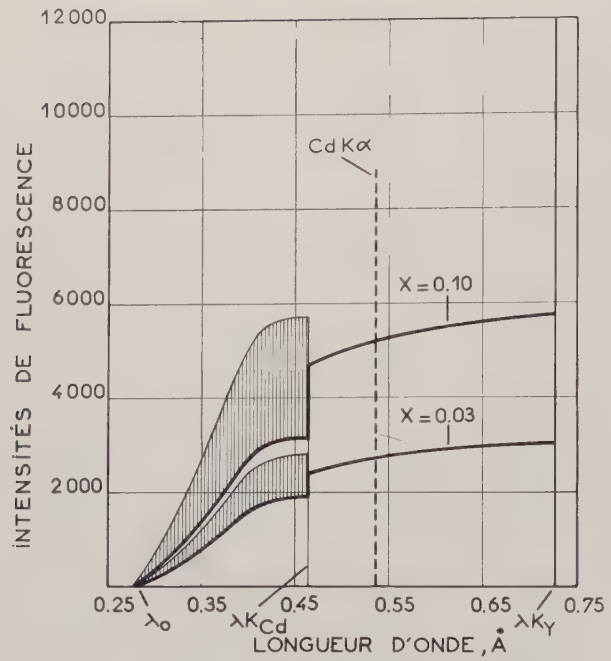


Fig. 16. — Courbes de distribution des intensités de fluorescence primaire (en trait gras) et secondaire (zone hachurée) pour le mélange : Y_2O_3 10 % — CdO 90 % dissous aux concentrations $x = 0{,}03$ et $x = 0{,}10$ dans le borax.

TABLEAU 9

Importance relative de l'effet d'exaltation pour l'yttrium (en % de l'intensité de fluorescence globale).

	Composition de l'échantillon	Concentration x de la solution solide			
		0,01	0,03	0,10	1,0
1	Y_2O_3 10 % .... / MoO_3 90 %	9,75	20,1	32,1	41,9
2	Y_2O_3 10 % .... / MoO_3 30 % .... / Fe_2O_3 60 %	3,45	7,55	15,05	18,05
3	Y_2O_3 10 % .... / CdO 90 %	5,1	9,9	14,8	18,35

5.3. — *Correction de l'effet de matrice (absorption et exaltation).*

Nous pouvons comparer, par exemple sur la figure 14, l'effet de renforcement « vrai » (aires hachurées du diagramme) et ce que nous pourrions appeler le renforcement « apparent ». Ce dernier consiste dans l'accroissement soudain de la fluorescence *primaire* à la droite du diagramme et est dû, comme nous le savons, à une moindre absorption. Le renforcement apparent sera parfaitement compensé par la prise en considération des intensités corrigées, comme il a été expliqué au chapitre 4, puisqu'il s'agit purement d'absorption. Quant au renforcement vrai, et bien qu'il ressemble, qualitativement, à une « absorption négative », il obéit à une loi quelque peu différente en ce que :

1° les courbes de fluorescence totale sont distordues, notamment aux courtes longueurs d'onde, parce que le facteur k dépend de λ et qu'il s'accroît lorsque λ décroît (voir tableau 6, colonnes 4 et 7),

2° le rapport entre les renforcements vrai et apparent varie avec la concentration de l'échantillon dans la solution. Les valeurs de ce rapport pour le premier et pour le troisième mélange sont indiquées dans le tableau 10.

TABLEAU 10

Comparaison des renforcements vrai et apparent (en % de l'intensité de fluorescence globale).

	Composition des échantillons	Concentration x de la solution solide			
		0,01	0,03	0,10	1,0
1	10 % Y_2O_3 Vrai	9,75	20,1	32,1	41,9
	90 % MoO_3 Apparent (*)	4,4	7,1	11,5	20,7
	Rapport : Vrai/Apparent	2,20	2,81	2,78	2,02
3	10 % Y_2O_3 Vrai	5,1	9,9	14,8	18,3
	90 % CdO Apparent (*)	12,5	18,2	29,6	36,7
	Rapport : Vrai/Apparent.....	0,44	0,53	0,50	0,50

(*) Les données concernant le renforcement apparent ont été calculées d'après un précédent travail [14].

En raison de ces particularités, nous ne pourrons pas corriger théoriquement pour l'effet de renforcement vrai aussi exactement que pour l'absorption pure et il faut s'attendre à une légère erreur résiduelle dans la correction globale des deux effets. Cela est confirmé par les résultats numériques du

tableau 11 qui concernent les trois exemples étudiés.

Comme nous avons associé « inconnus » et standards de manière à corriger complètement pour l'effet d'absorption, les écarts qui demeurent entre les concentrations « corrigées » et la valeur vraie sont à imputer essentiellement à l'influence résiduelle de l'effet de renforcement. La méthode de correction est cependant hautement efficace si on regarde l'erreur considérable, par exemple 36 et 76 % dans le cas du mélange avec 90 % MoO_3, qui serait commise en se basant sur les intensités mesurées. On peut améliorer encore les résultats en effectuant trois mesures à trois concentrations x différentes au lieu de deux et en extrapolant à $x = 0$ les concentrations trouvées à l'aide des intensités corrigées. C'est ce que montre la figure 17 construite avec les données du tableau 11. L'erreur relative est ramenée à environ 0,5 % ou 1 % seulement.

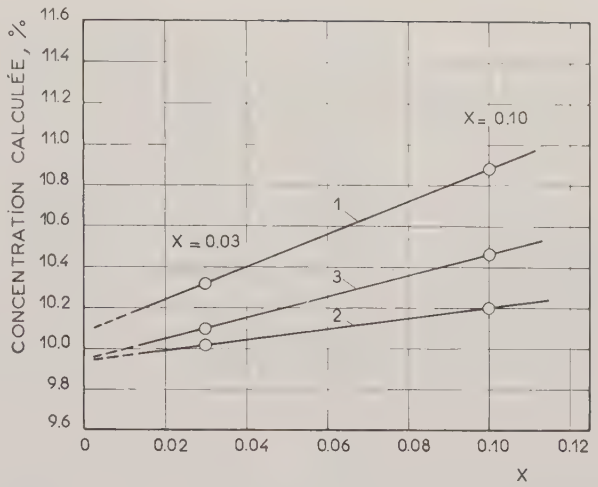


Fig. 17. — Obtention de la concentration vraie par une méthode d'extrapolation fondée sur la mesure de trois solutions (dans le cas présent aux concentrations $x = 0{,}01$, $x = 0{,}03$ et $x = 0{,}10$).

TABLEAU 11

Correction des effets de matrice (absorption et exaltation) à l'aide des intensités corrigées. Exemples théoriques.

Réf.	Composition des échantillons	Intensités intégrées			Intensités corrigées		Concentration en Y_2O_3 %				
							Vraie	A partir des intensités non corrigées		A partir des intensités corrigées	
		$i_{0,01}$	$i_{0,03}$	$i_{0,10}$	$i'_{0,03}$	$i'_{0,10}$		$i_{0,03}$	$i_{0,10}$	$i'_{0,03}$	$i'_{0,10}$
					Standards						
1	Y_2O_3 pur	20 373	47 281	88 102	71 600	238 000	100,0	—	—	—	—
2	Y_2O_3 20 % / Fe_2O_3 80 %	4 133	9 645	18 142	14 470	48 000	20,0		—	—	—
					Inconnus						
1	Y_2O_3 10 % / MoO_3 90 %	2 350	6 465	15 502	7 390	25 900	10,0	13,67	17,60	10,32	10,88
2	Y_2O_3 10 % / MoO_3 30 % / Fe_2O_3 60 %	2 162	5 349	10 908	7 250	24 500	10,0	11,1	12,0	10,02	10,2
3	Y_2O_3 10 % / CdO 90 %	2 139	5 241	10 294	7 230	24 900	10,0	11,08	11,68	10,1	10,46

N.B. — Les inconnus 1 et 3 ont été comparés au standard 1, l'inconnu 2 au standard 2 (cf. 4.3).

TABLEAU 12

Correction des effets de matrice (absorption et exaltation). Résultats expérimentaux.

Composé fluorescent	Raie analytique	Excitation (anticathode)	Échantillons	Concentration du composé fluorescent (%)		
				Vraie	D'après les intensités non corrigées	D'après les intensités corrigées
					$(i_{0,04})$	$(i'_{0,04})$
Y_2O_3	YKα	Cr	Y_2O_3 25 % / MoO_3 75 %	25,0	34,4	24,9
			Y_2O_3 25 % / CdO 75 %	25,0	29,4	24,8
					$(i_{0,06})$	$(i'_{0,06})$
HfO_2	HfLβ1	Au	HfO_2 25 % / GeO_2 75 %	25,0	37,2	25,0
			HfO_2 25 % / ThO_2 75 %	25,0	28,1	25,3
					$(i_{0,04})$	$(i'_{0,04})$
Gd_2O_3	GdLα	Mo	Gd_2O_3 25 % / Yb_2O_3 75 %	25,0	27,1	25,1
			Gd_2O_3 25 % / Ta_2O_5 75 %	25,0	27,2	25,1
			Gd_2O_3 25 % / WO_3 75 %	25,0	26,7	24,85
			Gd_2O_3 25 % / GeO_2 75 %	25,0	31,8	24,7
			Gd_2O_3 25 % / ThO_2 75 %	25,0	22,5	25,25

Il faut enfin souligner que les exemples précédents, imaginés pour les besoins de la démonstration, représentent des cas extrêmes qui seront rarement rencontrés dans la pratique. Dans l'analyse effective d'un élément quelconque dans un produit quelconque, on peut être raisonnablement certain que les intensités corrigées compenseront pour l'ensemble des effets de matrice, ceux d'exaltation compris, avec une erreur relative qui ne dépasse pas 1 %. En fait de nombreux essais pratiqués, bien avant l'élaboration de cette théorie, sur la fluorescence d'éléments comme l'yttrium, le hafnium, le gadolinium, dans des mélanges donnant lieu à des phénomènes d'exaltation très prononcés, n'avaient pas permis de mettre en évidence une erreur significative (positive) affectant les intensités corrigées. Le tableau 12 rappelle ces résultats *expérimentaux* déjà anciens [11] et qui témoignent d'une légère dispersion des résultats « corrigés ». Mais la précision expérimentale était elle-même de l'ordre de 1 % (une seule préparation, une seule mesure) de sorte qu'une dispersion identique était trouvée sur des mélanges ne donnant pas lieu à exaltation.

6. — Mise en œuvre de la méthode de double concentration. Optimalisation.

Si la justification de la méthode de double concentration exigeait un examen théorique approfondi, sa mise en œuvre est par contre des plus simples. Lorsqu'on utilise les techniques de fusion, il suffit de préparer, au lieu d'une « perle », *deux perles* avec des concentrations convenables de l'échantillon pour pouvoir déterminer un ou plusieurs éléments, voire effectuer une analyse complète. Des exemples de ce mode d'application seront donnés au chapitre 7. Lorsqu'on analyse des liquides, il suffit d'effectuer *une seule dilution* et de comparer la solution diluée à la solution initiale pour pouvoir à nouveau mener à bien éventuellement une analyse complète. Compte tenu de la théorie, il n'est pas nécessaire que le diluant soit identique au liquide constituant la solution initiale; il suffit que *le diluant soit le même* pour la solution initiale et la solution de référence; de même la solution de référence peut être basée sur un troisième liquide. Ces remarques peuvent être mises à profit pour

l'étude des solutions organiques, hydrocarbures, huiles, etc. Il convient d'insister sur ce que, dans le cas des liquides aussi bien que des solides, *les concentrations et dilutions mentionnées doivent s'entendre en poids.*

6.1. — *Choix des concentrations.*

La seule recommandation importante, en vue de garantir la précision des calculs, est qu'il faut choisir les deux concentrations x et nx de telle sorte que la différence $i_{nx} - i_x$ soit suffisamment grande, soit du même ordre de grandeur que i_x; la valeur optimum du rapport i_{nx}/i_x est donc de 2 environ. La pratique montre que lorsqu'on utilise les fusions au borax, un résultat satisfaisant est généralement atteint, dans les limites usuelles de dissolution, avec un rapport de concentrations $n = 3$. La figure 18 représente une telle situation caractéristique, tout en rappelant l'interprétation graphique de la méthode. Pour le même échantillon, le remplacement du borax par du tétraborate de lithium, moins absorbant, conduirait à une valeur de φ plus élevée et à une courbe d'intensité plus écrasée vers l'axe des concentrations. On serait alors amené, pour préserver une valeur optimale du rapport d'intensités : soit à conserver $n = 3$ et diminuer x (sans perte de sensibilité par rapport au cas avec borax); soit à conserver x et augmenter n jusqu'à une valeur de 4 ou 5 par exemple (on gagne alors en sensibilité par rapport au cas avec borax). La stratégie adoptée dépend de l'ordre de grandeur de φ et les courbes de la figure 4 permettent de résoudre instantanément tous les problèmes relatifs à la sensibilité et au choix des concentrations, compte tenu des limites de solubilité.

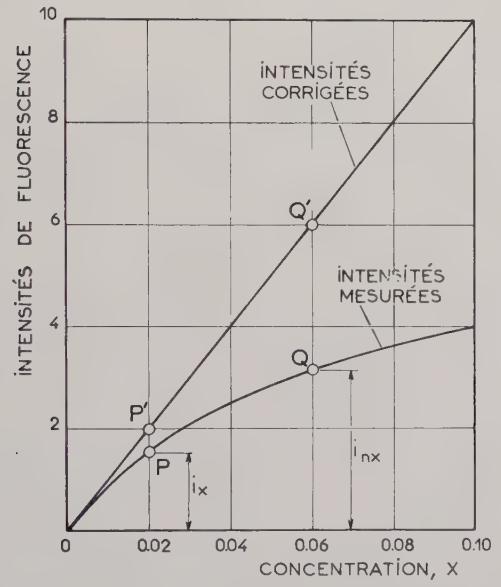


Fig. 18. — Interprétation graphique de la méthode de double concentration. i_x et i_{nx} représentent les mesures effectuées sur les deux solutions, de points figuratifs P et Q. L'intensité corrigée donnée par la formule :

$$i'_{nx} = (n - 1)\,\frac{i_{nx} \cdot i_x}{i_{nx} - i_x}$$

est l'ordonnée du point Q' situé sur la tangente à l'origine à la courbe d'intensité. L'ordonnée du point P' est donnée par :

$$i'_x = \left(1 - \frac{1}{n}\right)\frac{i_{nx} \cdot i_x}{i_{nx} - i_x}$$

6.2. — *Étalonnage.*

Compte tenu des recommandations précédentes, l'expression : $i_{nx} \cdot i_x/(i_{nx} - i_x)$, affectée du facteur numérique convenable, $(n - 1)$ ou $\left(1 - \frac{1}{n}\right)$ suivant le cas, est donc une grandeur proportionnelle à la concentration de l'élément fluorescent dans l'échantillon inconnu. L'étalonnage, qui consiste simplement à déterminer la constante de proportionnalité, peut être réalisé de deux façons :

6.2.1. *A partir de corps purs.* — On prépare pour chaque élément deux perles étalons à partir d'un composé convenable, les corps recommandés pour la fusion étant les oxydes ou, à défaut, les phosphates, nitrates ou carbonates; en milieu liquide, on s'adressera aux sels solubles, nitrates, acétates, sulfates, etc. On usera normalement de concentrations modérées, afin de réduire d'une part l'erreur de polychromaticité (voir section 4.3), et d'obtenir d'autre part des intensités de fluorescence pas trop disproportionnées avec celles qui seront données par les échantillons. Une autre alternative consiste à préparer deux étalons polyvalents, c'est-à-dire renfermant 2, 3, 4 éléments ou davantage, en prenant soin (*a*) d'associer des éléments qui n'introduisent mutuellement aucune interférence gênante quant aux raies de mesure (*b*) d'arrêter les concentrations respectives en tenant compte des problèmes analytiques posés. On peut alors préparer des perles plus concentrées, sans danger d'accroître l'erreur de polychromaticité, et cette seconde manière est sans doute en général préférable à la première.

6.2.2. *A partir d'un échantillon de référence.* — Si on dispose d'un échantillon analysé avec certitude et renfermant en concentrations suffisantes tous les éléments à étudier, il suffira d'en faire deux perles convenables pour pouvoir étalonner pour l'ensemble de ces éléments. A défaut d'un tel

standard, on peut le composer synthétiquement et on rejoint alors les étalons polyvalents dont il a été question au paragraphe précédent. Le choix entre ces solutions est commandé par la pratique et par le type de problème analytique à résoudre.

Un point capital est que les perles étalons sont en principe des références *permanentes* pour les éléments correspondants, aussi bien en ce qui concerne l'échelle des concentrations que le contrôle des conditions instrumentales et la stabilité de l'appareil. Elles permettent somme toute de fixer la constante de l'appareil pour chaque élément. Puisque les résultats numériques reposent sur un standard unique (deux perles), on n'a évidemment pas besoin de courbes d'étalonnage. Les mêmes considérations s'appliqueraient aux liquides en parlant, au lieu de perles, de solutions étalons.

6.3. — *Perte au feu.*

L'existence d'une perte au feu (H_2O, CO_2, etc.) pour certains échantillons lors de la mise en solution solide n'est pas un inconvénient. Les constituants volatils, puisqu'ils disparaissent, se comportent comme des constituants d'absorption nulle, mais comme des constituants tout de même, et les concentrations calculées se rapportent à l'échantillon dans l'état dans lequel il se trouvait au moment des pesées. En d'autres termes, la méthode compense pour la perte au feu qui n'a pas à être déterminée séparément pour permettre l'analyse. Un corollaire de cette remarque est qu'il n'est pas exclu d'analyser par cette méthode des solutions *liquides* concentrées en les pesant, allant à sec et reprenant ensuite par les quantités convenables de borax.

6.4. — *Pertes de comptage.*

Bien que les nouveaux équipements tendent à réduire les pertes de comptage, il est intéressant de signaler que ces pertes, si elles existaient, seraient exactement compensées par la méthode de double concentration [38]. Nous avons vu en effet qu'on peut écrire pour l'intensité corrigée, en unités arbitraires :

$$i' = \alpha x$$

α étant une constante, et pour l'intensité mesurée correspondante, sans perte de comptage :

$$i = \frac{i'}{1 + \varphi x}$$

S'il y a des pertes de comptage, on mesurera au lieu de i une intensité i_1, plus faible, et qui est en première approximation de la forme :

$$i_1 = \frac{i}{1 + \tau i}$$

τ étant le temps mort du détecteur et de l'électronique ; on en déduit aisément :

$$i_1 = \frac{i'}{1 + (\varphi + \alpha\tau)x}$$

qui montre que le décrément τ se trouve incorporé au facteur matriciel φ. Les pertes d'impulsions seront donc automatiquement compensées par passage aux intensités corrigées et il est possible par conséquent d'utiliser le cas échéant de grandes vitesses de comptage pour bénéficier d'une grande sensibilité.

6.5. — *Précision pratique.*

Nous avons longuement parlé de la précision théorique ou degré d'exactitude de la méthode et montré qu'elle était extrêmement favorable. La précision effective est fonction de la mesure plus ou moins correcte des intensités *nettes* i_x et i_{nx}. Elle rejoindra la précision théorique, soit une fraction de % en valeur relative, si on mesure de grandes intensités et si le fond peut être déterminé avec précision. Elle sera moindre naturellement si on travaille sur de faibles intensités, ou si le fond est moins bien déterminé, ou bien encore si on est gêné par des interférences spectrales. Ce sont là des cas d'espèce, qui surgissent aussi bien lorsqu'on travaille en simple mesure, mais pour lesquels il faut redoubler de précautions lorsqu'il s'agit d'une méthode de double mesure.

On ne saurait trop recommander de s'appliquer à la mesure correcte du fond surtout lorsqu'il est relativement important. Il est souvent plus simple et plus efficace de le mesurer *en position raie* sur une perle convenable mais ne renfermant pas l'élément à doser, cette méthode ayant l'avantage de corriger, par différence, pour les « parasites » (rayonnement impur de l'anticathode, émission du porte-échantillon ou d'autres parties de l'appareillage). La mesure du fond *à côté de la raie* appelle une remarque. On est souvent obligé pour des raisons pratiques de se caler assez près de la raie et on n'échappe pas, de ce fait, à l'influence du pied de la raie, surtout si celle-ci est intense, d'où une mesure du fond erronée par excès. Il paraît recommandable de s'éloigner de la raie, dans des limites raisonnables, et de mesurer le fond uniquement sur la perle la moins concentrée qui fournit la meilleure approximation. On économise ainsi une mesure sur quatre tout en gagnant une meilleure précision.

Enfin, peut-on dans certains cas éviter la mesure du fond? C'est concevable s'il est relativement faible et si on peut se contenter d'une précision plus grossière. Il est aisé de voir qu'en remplaçant les intensités nettes i_x et i_{nx} par les intensités brutes $(i_x + f)$ et $(i_{nx} + f)$, f étant le fond, on introduit une erreur, par excès, qui est sensiblement, en valeur relative, une fois et demie la valeur de f/i_x. Ainsi si $f/i_x = 0{,}02$, l'erreur relative introduite atteindra 3 % par excès. On peut éventuellement accepter de tels écarts pour des analyses de routine, d'autant qu'on les connaît approximativement, cependant que la mesure du fond demeure indispensable pour des analyses très précises.

6.6. — *Remarque sur l'analyse des traces.*

La méthode de double concentration a été développée pour l'analyse des systèmes minéraux en ce qui concerne leurs constituants majeurs et mineurs. Il est bien clair, d'après ce qui précède, qu'elle n'est pas appropriée à l'analyse des traces, car les erreurs matérielles apportées par la double mesure deviendraient alors prohibitives. Mais la méthode peut servir *indirectement* l'analyse des traces, en ce sens qu'elle constitue probablement le meilleur procédé pour connaître avec précision, à tous les niveaux de longueur d'onde, la réaction matricielle d'un échantillon, englobant les absorptions primaire et secondaire et les effets de renforcement. On peut donc, si on le désire, utiliser les données acquises par l'étude des constituants majeurs et mineurs pour apporter une correction matricielle aux éléments traces, eux-mêmes déterminés par simple mesure, soit sur une solution concentrée, soit même directement sur l'échantillon pur. Un exemple d'application sera donné dans le chapitre suivant.

7. — Applications.

Le champ d'exploitation de la méthode de double concentration est des plus vastes. On peut en effet l'appliquer à l'analyse de tous les corps ou matériaux susceptibles d'être mis en solution liquide ou solide, et pour tous les éléments justiciables de la fluorescence X, soit aujourd'hui quelques 80 éléments. En principe, la seule restriction pour ce procédé concerne le niveau de concentration de l'élément recherché qui ne doit pas être trop bas. On conçoit qu'au-dessous d'une certaine concentration, qui est fonction de la sensibilité de réponse, et que l'on peut généralement situer entre 0,1 et 1 %, les mesures deviennent moins précises et la précision *pratique* de la méthode se dégrade, de sorte que la correction établie dans ces conditions devient incertaine ou illusoire. Comme nous l'avons déjà suggéré (section 6.6) à propos de l'analyse des traces, il est alors recommandé de revenir à une technique de simple mesure, quitte à opérer une correction de matrice indirectement, en se fondant sur les résultats obtenus pour tel ou tel des éléments présents dans la composition en plus grande concentration. Cette politique permet d'aborder l'analyse complète, si on le désire, d'un très grand nombre de systèmes liquides ou solides, ce que nous illustrerons par quelques exemples.

7.1. — *Liquides.*

La méthode décrite est immédiatement applicable aux liquides et à toutes les solutions aqueuses ou organiques, et elle se réduit alors généralement à une simple dilution, puisque l'échantillon de départ peut tenir le rôle de la solution la plus concentrée (nx). L'avantage est qu'on opère sur des spécimens parfaitement homogènes et qu'aucune faute de préparation n'est possible en principe; nous rappelons simplement que les concentrations x, nx doivent être entendues *en poids* et que la dilution réalisée n — en s'aidant éventuellement d'un essai pour voir — doit ramener l'intensité de fluorescence aux environs de la moitié de celle offerte par l'échantillon non dilué. Nous ne sommes pas spécialisé dans l'essai des liquides, qui requiert par ailleurs certains aménagements et précautions (circulation d'hélium dans le spectromètre, stabilité des solutions, etc.) et nous nous bornerons à nous faire l'écho de résultats très satisfaisants obtenus par des laboratoires travaillant pour l'industrie pétrolière (analyse des hydrocarbures et des huiles pour les éléments minéraux et les additifs) [39], pour l'industrie photographique, pour celle des composants électroniques, ou encore pour des procédés de revêtement ou de protection (analyse des bains de galvanoplastie) [40].

Un vaste domaine qui a également été abordé, mais qui pour l'essentiel demeure à explorer, est celui des analyses métallurgiques ou minérales en général, lorsqu'on a recours au passage par les solutions aqueuses, acides ou alcalines. Enfin la méthode permettrait d'aborder facilement l'analyse de nombreux produits organiques, soit pour la détermination des halogènes (chlore, brome, iode), soit encore pour l'étude des divers composés organométalliques.

7.2. — *Solutions solides.*

Cette technique constitue une méthode de préparation simple et efficace pour l'étude des minerais,

des roches et des minéraux, soit la presque totalité des matières premières et des produits chimiques. Il n'est guère de produits que l'on ne puisse attaquer complètement à température suffisante (1 000-1 200 °C) par le borax anhydre, $B_4O_7Na_2$, qui demeure le fondant le plus utilisé. Il est toutefois avantageusement remplacé par le tétraborate de lithium, $B_4O_7Li_2$, lorsqu'il s'agit de produits renfermant une proportion prédominante d'éléments légers comme c'est le cas pour les roches silicatées, alumineuses ou magnésiennes : ces avantages étant une plus grande facilité de dissolution et une solubilité nettement accrue (jusqu'à 50 %) qui fait que l'on conserve une grande sensibilité pour l'analyse.

L'addition de composés du type BaO_2, La_2O_3 ou CeO_2 en tant qu'absorbants est naturellement ici à proscrire, car elle ne ferait que réduire la sensibilité, et la formulation la plus simple, produit plus fondant, est aussi la meilleure. Il peut arriver cependant qu'il faille favoriser l'attaque de certains produits difficiles, peu nombreux à vrai dire, par l'addition d'un adjuvant convenable, le plus souvent un oxydant. Un exemple typique est l'attaque des minerais sulfurés, problème que nous résolvons pour notre part parfaitement, même lorsque nous faisons usage du creuset de graphite, en ajoutant au fondant un nitrate comme NO_3Na ou NO_3K, dans la proportion de 2,5 %, pour fixer les idées, par rapport au fondant (*). En résumé, il suffit, à notre avis, de trois à quatre formulations très simples pour pouvoir affronter, à l'exception de quelques cas très particuliers, l'analyse des produits les plus divers. De même, et bien que nous ne puissions nous y étendre ici, la coulée des perles, en vue de l'obtention de spécimens homogènes, n'offre plus aujourd'hui de difficulté.

Comme exemple typique d'application, nous rappellerons l'étude sur l'analyse des minerais de terres rares et des mélanges d'oxydes correspondants [7], qui a été le point de départ de notre travail, en faisant remarquer toutefois que nos conditions opératoires d'alors n'étaient pas optimales, et que des résultats plus rigoureux pourraient être obtenus aujourd'hui. On peut analyser de la même façon la plupart des minerais, pour y déterminer un ou plusieurs éléments de valeur, avec une précision et une justesse approchant le degré d'exactitude théorique, et ce problème est déjà mis à l'étude par des organismes importants de recherches minières ou métallurgiques.

Enfin nous illustrerons les performances de la méthode de double concentration par un exemple concret.

7.3. — *Analyse des roches silicatées.*

Nous avons choisi cet exemple, en principe peu favorable, parce qu'il est particulièrement instructif. Il est peu favorable en ce sens que les effets matriciels, dans une composition comprenant essentiellement des éléments légers, sont relativement faibles, de sorte que leur correction sera moins spectaculaire. De plus, les éléments légers suscitent, tant du côté de la préparation que de la mesure, certaines difficultés qui n'existent pas avec les éléments plus lourds et sur lesquelles il faut veiller très attentivement. Moyennant ces précautions, nous avons obtenu des résultats d'analyse très satisfaisants.

L'étude a porté sur 14 étalons géochimiques de diffusion internationale, dont 7 en provenance du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy (C.R.P.G.) et 7 en provenance de l'U.S. Geological Survey de Washington (U.S.G.S.) (*). Les numéros de repère, les désignations et les compositions de ces roches sont consignés dans les tableaux 13 et 14. En ce qui concerne les étalons français, les compositions indiquées correspondent aux valeurs « recommandées » résultant de l'examen critique des résultats d'une vingtaine de laboratoires, comme il est décrit dans les rapports du C.R.P.G. [41, 42]. Quant aux données américaines, elles représentent la moyenne des résultats d'une trentaine de laboratoires spécialisés répartis dans le monde entier [43, 44].

Nous avons effectué l'analyse pour les dix principaux constituants, en appliquant la méthode de double concentration pour sept d'entre eux (Fe_2O_3, MnO, TiO_2, CaO, K_2O, SiO_2 et Al_2O_3) et nous avons constaté un accord très remarquable entre nos résultats et les valeurs recommandées, à part de rares exceptions qui se situent au niveau des très faibles teneurs. De cette étude, en cours de publication [45], nous détacherons à titre d'exemple et pour les discuter les résultats concernant la détermination de Fe_2O_3, MnO, SiO_2 et Al_2O_3.

Les conditions de mesure étaient optimalisées, pour les divers éléments, et la préparation consis-

(*) Il peut être utile de faire remarquer ici que l'addition d'un adjuvant quelconque dans une formulation ne complique en rien le calcul des intensités corrigées, le chercheur ayant le choix entre deux alternatives :

1° considérer que l'adjuvant est associé *à l'échantillon* et l'ajouter alors en quantité *proportionnelle* à la prise d'essai de l'échantillon,

2° considérer que l'adjuvant fait partie du *fondant* et l'introduire alors en proportion *constante* vis-à-vis du fondant.

(*) Nous sommes particulièrement obligé à M. le Professeur M. Roubault et à MM. H. de la Roche et K. Govindaraju (Nancy) pour l'octroi des premiers, de même qu'à M. Fleischer et F. J. Flanagan pour l'obtention des seconds, et nous leur exprimons ici notre vive gratitude.

TABLEAU 13

Roches étalons (C.R.P.G. Nancy).

Composition %	01 Granite GA	02 Granite GH	03 Basalte BR	04 Diorite DR — N	05 Serpentine UB — N	06 Bauxite BX — N	07 Disthène DT — N
SiO_2	69,71	75,58	38,49	52,65	39,40	7,36	36,45
Al_2O_3	14,61	12,63	10,31	17,42	3,06	54,30	59,03
Fe_2O_3	2,78	1,36	12,92	9,75	8,36	23,22	0,69
MnO	0,09	0,05	0,20	0,21	0,11	0,04	0,008
MgO	0,97	0,07	13,21	4,50	35,96	0,13	0,10
CaO	2,48	0,68	13,89	7,08	1,12	0,25	0,16
Na_2O	3,57	3,83	3,07	3,00	0,19	0,09	0,04
K_2O	4,03	4,78	1,38	1,70	0,06	0,07	0,12
TiO_2	0,37	0,08	2,61	1,11	0,12	2,40	1,40
P_2O_5	0,12	0,01	1,02	0,27	0,03	0,13	0,10
H_2O	0,96	0,54	2,88	2,32	12,17	11,96	1,20
CO_2	0,10	0,13	0,80	0,13	0,41	0,48	0,62
Total	99,67	99,60	100,00	99,70	100,85	100,39	99,88

TABLEAU 14

Roches étalons (U.S.G.S. Washington).

Composition %	11 Diabase W — 1	12 Granite G — 2	13 Granodiorite GSP — 1	14 Andesite AGV — 1	15 Peridotite PCC — 1	16 Dunite DTS — 1	17 Basalte BCR — 1
SiO_2	52,64	69,19	67,28	59,00	41,87	40,45	54,48
Al_2O_3	14,85	15,34	15,11	17,01	0,86	0,55	13,66
Fe_2O_3	11,00	2,77	4,33	6,80	8,54	8,85	13,51
MnO	0,17	0,04	0,04	0,10	0,12	0,13	0,18
MgO	6,62	0,78	0,96	1,49	43,56	49,80	3,28
CaO	10,96	1,99	2,03	4,98	0,53	0,16	6,95
Na_2O	2,15	4,16	2,88	4,33	0,053	0,046	3,31
K_2O	0,64	4,51	5,49	2,90	0,019	0,023	1,68
TiO_2	1,07	0,53	0,70	1,08	0,023	0,023	2,23
P_2O_5	0,14	0,14	0,28	0,49	0,014	0,013	0,36
H_2O	0,27	0,66	0,70	1,85	5,17	0,54	1,60
CO_2	0,08	0,084	0,15	0,05	0,12	0,08	0,03
Total analytique (*)	100,11	100,39	100,39	100,12	100,88	100,68	100,54

(*) Ces totaux comprennent de petites teneurs en BaO, SrO, Cr_2O_3 ou NiO que nous n'avons pas rappelées dans ce tableau.

tait, pour chaque roche, en deux perles ayant les compositions suivantes :

perle 1 : 0,8 g de roche et 9,2 g de fondant
perle 2 : 2,0 g de roche et 8,0 g de fondant

(on a donc dans ce cas : $x = 0{,}08$, $nx = 0{,}20$, $n = 2{,}5$). Le fondant est un mélange de 90 % $B_4O_7Li_2$ et 10 % LiF qui présente, par rapport au tétraborate de lithium pur, l'avantage d'une meilleure fluidité. Les fusions étaient réalisées au creuset de platine, dans un four électrique à 1 100 °C, avec un temps de maintien de 25 mn qu'il est toutefois nécessaire de porter à 50 mn pour les roches très siliceuses (notamment les granites).

Les intensités corrigées sont calculées d'après la formule :

$$i'_2 = 1{,}5 \cdot \frac{i_2 \cdot i_1}{i_2 - i_1}$$

en désignant par i_1 et i_2 les intensités mesurées sur les perles 1 et 2. Les roches 01 et 03 (C.R.P.G.) ont été choisies comme échantillons de référence,

TABLEAU 15

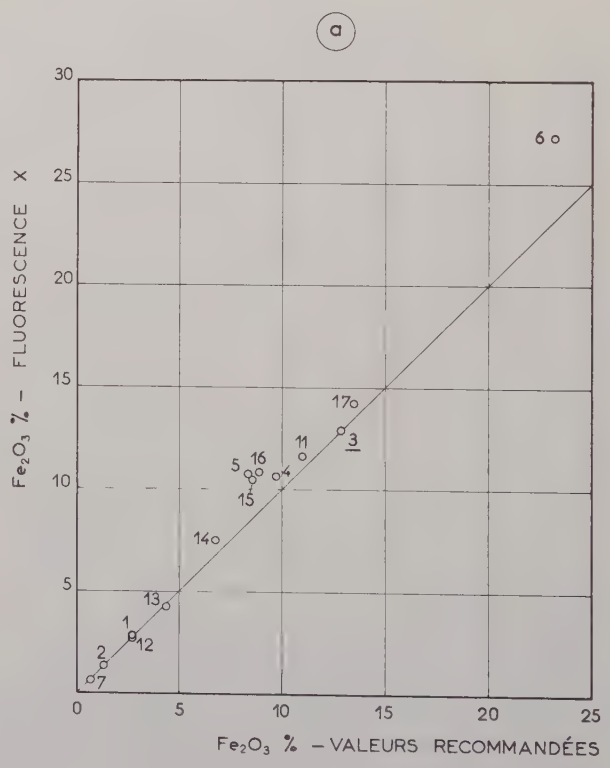
Analyse des roches silicatées. Résultats comparés (ligne *a* : valeur recommandée — ligne *b* : fluorescence X).

Échantillons	Concentrations %			
	Fe_2O_3	MnO	SiO_2	Al_2O_3
01	*a* 2,78	*a* 0,09	*a* 69,71 (*)	*a* 14,61 (*)
	b 2,83	*b* 0,083	*b* 69,71	*b* 14,61
02	*a* 1,36	*a* 0,05	*a* 75,58	*a* 12,63
	b 1,34	*b* 0,047	*b* 76,29	*b* 12,61
03	*a* 12,92 (*)	*a* 0,20 (*)	*a* 38,49	*a* 10,31
	b 12,92	*b* 0,20	*b* 38,10	*b* 9,96
04	*a* 9,75	*a* 0,21	*a* 52,65	*a* 17,42
	b 9,67	*b* 0,21	*b* 52,02	*b* 17,64
05	*a* 8,36	*a* 0,11	*a* 39,40	*a* 3,06
	b 8,38	*b* 0,12	*b* 39,03	*b* 2,87
06	*a* 23,22	*a* 0,04	*a* 7,36	*a* 54,30
	b 23,36	*b* 0,045	*b* 7,18	*b* 55,03
07	*a* 0,69	*a* 0,008	*a* 36,45	*a* 59,03
	b 0,62	*b* 0,0025	*b* 36,44	*b* 59,19
11	*a* 11,0	*a* 0,17	*a* 52,64	*a* 14,85
	b 11,18	*b* 0,17	*b* 52,35	*b* 14,90
12	*a* 2,77	*a* 0,04	*a* 69,19	*a* 15,34
	b 2,78	*b* 0,033	*b* 69,77	*b* 15,25
13	*a* 4,33	*a* 0,04	*a* 67,28	*a* 15,11
	b 4,28	*b* 0,038	*b* 66,79	*b* 14,92
14	*a* 6,80	*a* 0,10	*a* 59,00	*a* 17,01
	b 6,82	*b* 0,095	*b* 60,02	*b* 16,78
15	*a* 8,54	*a* 0,12	*a* 41,87	*a* 0,86
	b 8,17	*b* 0,11	*b* 41,85	*b* 0,58
16	*a* 8,85	*a* 0,13	*a* 40,45	*a* 0,55
	b 8,64	*b* 0,12	*b* 40,36	*b* 0,12
17	*a* 13,51	*a* 0,18	*a* 54,48	*a* 13,66
	b 13,42	*b* 0,18	*b* 54,09	*b* 13,40

(*) Ces valeurs ont été adoptées comme valeurs de référence (cf. fig. 19 à 22).

la première pour le dosage de SiO_2 et Al_2O_3, la seconde pour celui de Fe_2O_3 et MnO, parce qu'elles offrent les coefficients de variation *les plus faibles* au regard des confrontations interlaboratoires. Ceci étant, le tableau 15 établit la comparaison, pour les quatre éléments considérés, entre nos résultats « corrigés » et les valeurs recommandées notées dans les tableaux 13 et 14. L'accord entre les deux séries de valeurs est excellent si on tient compte de notre précision *pratique* qui ne peut guère être meilleure que ± 1 % en valeur relative pour une seule détermination (nos valeurs représentent suivant le cas soit le résultat d'une seule détermination, soit la moyenne de deux essais).

Les figures 19 à 22 qui établissent, pour chacun des éléments, la comparaison entre les résultats non corrigés, c'est-à-dire ceux basés sur une simple mesure, celle de la perle la plus concentrée (nx=0,20), et les résultats corrigés, montrent l'efficacité du procédé et permettent d'éclairer la discussion. Les points figuratifs correspondent aux divers spécimens français ou américains et portent leurs numéros de repère, soit 01 à 07 et 11 à 17. Pour chaque élément, on a porté en abscisses les concentrations « officielles » ou valeurs recommandées, et en ordonnées les concentrations calculées par fluorescence X, d'une part sans correction pour matrice (fig. *a*), d'autre part avec correction (fig. *b*). La diagonale du diagramme symbolise donc l'accord absolu entre une valeur déterminée aux rayons X et la



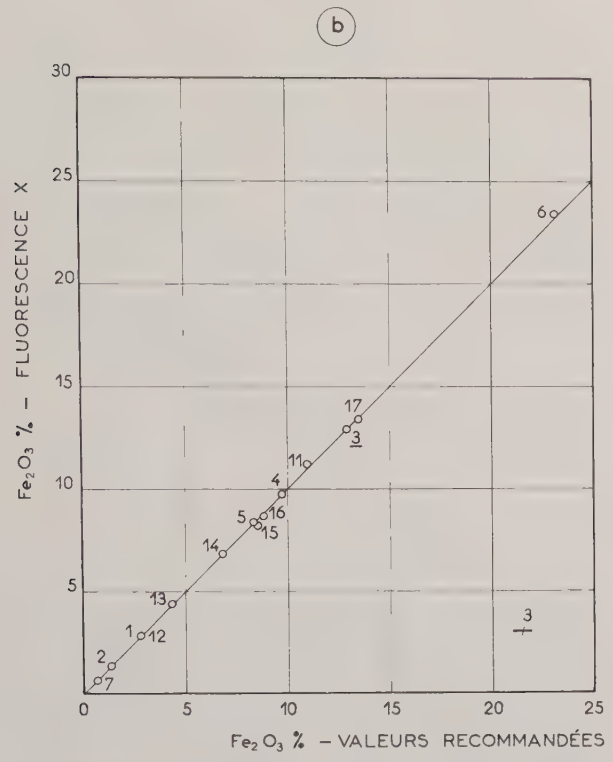


Fig. 19. — Dosage du fer dans les roches silicatées. Comparaison des valeurs recommandées et des valeurs obtenues par fluorescence X :

a) sans correction pour effet de matrice,

b) avec correction suivant la méthode de double concentration.

valeur recommandée, dont on peut dire qu'elle est en général très voisine de la valeur vraie, mais pas nécessairement confondue avec elle; en toute rigueur, personne ne connaît la valeur vraie. Pour fixer les idées, le segment représenté en bas et à droite de chaque diagramme marque l'étendue de la variation constatée entre les déterminations des différents experts *pour le spécimen de référence.* Pour les autres produits, l'étendue de la variation est toujours plus importante.

Discussion.

Fe_2O_3 (fig. 19*a* et *b*). — Le spécimen de référence, 03, voit son intensité « déprimée » en raison de sa concentration particulièrement élevée en calcium et en titane qui absorbent fortement la radiation du fer. De ce fait, la plupart des autres points figuratifs viennent se placer au-dessus de la diagonale du diagramme (fig. 19*a*) et c'est là précisément l'image de l'effet de matrice. Tout rentre dans l'ordre après correction (fig. 19*b*) et on peut constater qu'il y a un accord quasiment parfait entre nos déterminations et les valeurs recommandées.

MnO (fig. 20*a* et *b*). — Le manganèse est en trop petite quantité pour influencer par lui-même la

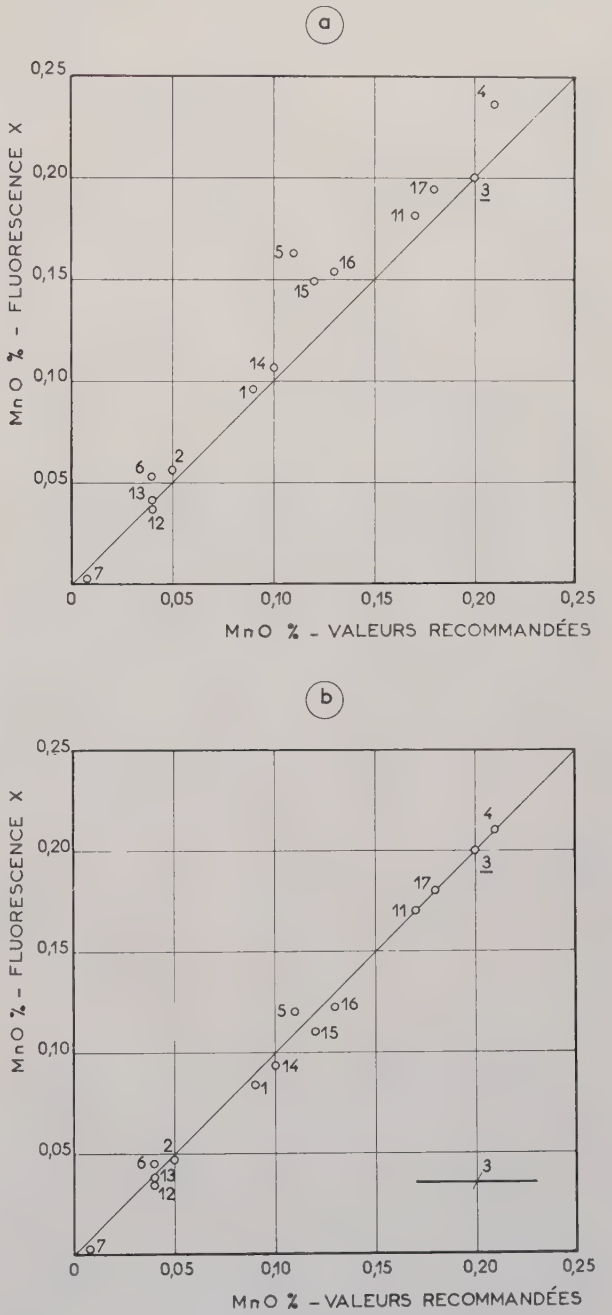
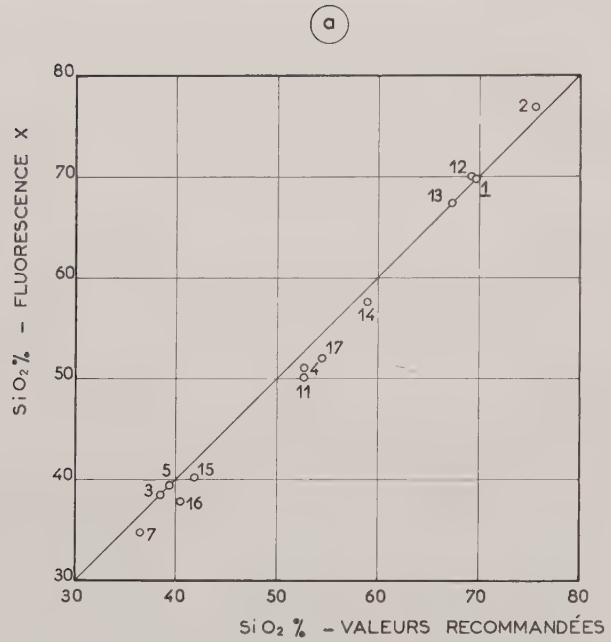
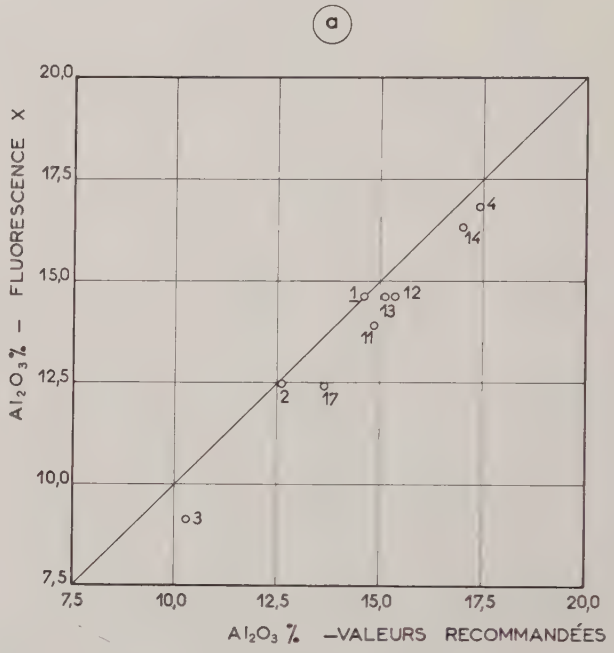


Fig. 20. — Dosage du manganèse dans les roches silicatées. Comparaison des valeurs recommandées et des valeurs obtenues par fluorescence X :

a) sans correction pour effet de matrice,

b) avec correction suivant la méthode de double concentration.





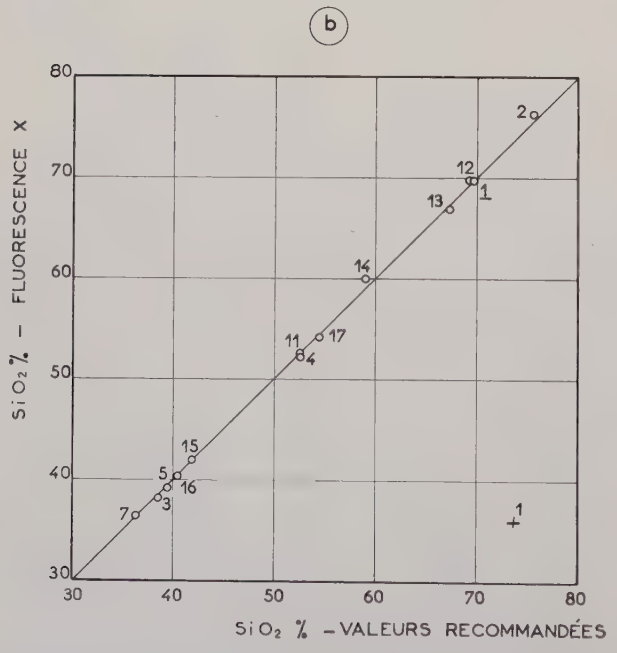


Fig. 21. — Dosage de la silice dans les roches silicatées. Comparaison des valeurs recommandées et des valeurs obtenues par fluorescence X :

a) sans correction pour effet de matrice,

b) avec correction suivant la méthode de double concentration.

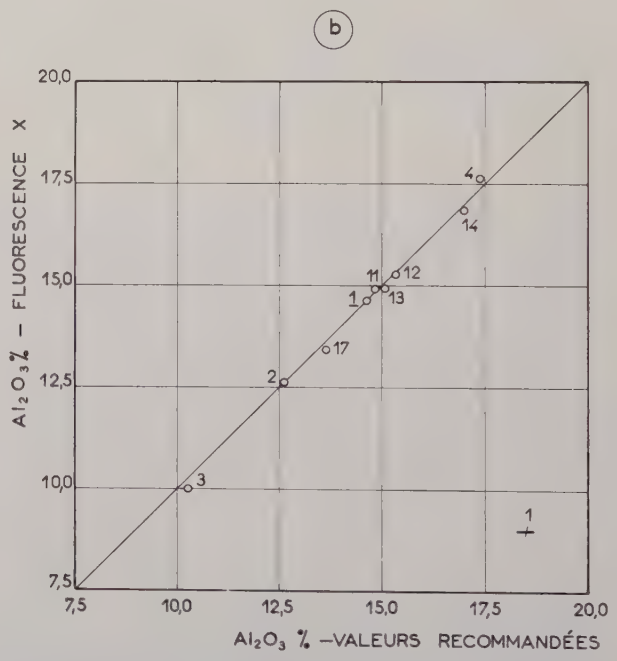


Fig. 22. — Dosage de l'aluminium dans les roches silicatées. Comparaison des valeurs recommandées et des valeurs obtenues par fluorescence X :

a) sans correction pour effet de matrice,

b) avec correction suivant la méthode de double concentration.

matrice. Mais il est proche voisin du fer comme numéro atomique et sa radiation subit pratiquement le même sort que celle du fer. La plupart des points figuratifs sont donc à nouveau, et pour la même raison, au-dessus de la diagonale (fig. 20*a*). Comme nous l'avons suggéré au début de ce chapitre, la correction doit s'établir, non point à l'aide d'une double mesure sur le manganèse, mais à l'aide d'une simple mesure sur la perle la plus concentrée, mesure à laquelle on applique *le facteur correctif calculé pour le fer*. En d'autres termes, l'intensité corrigée pour le manganèse, au lieu d'être de la forme :

$$i'_2 = 1{,}5\left(\frac{i_2 . i_1}{i_2 - i_1}\right)_{Mn}$$

est de la forme :

$$i'_2 = 1{,}5 i_{2_{Mn}}\left(\frac{i_1}{i_2 - i_1}\right)_{Fe}$$

la correction ainsi effectuée est efficace (fig. 20*b*) et la sensibilité de réponse du manganèse (i_2) est telle que nous pouvons attribuer à ces résultats une précision comparable à celle obtenue pour le fer, malgré la grande différence des niveaux de concentration dans les deux cas. On voit de plus que l'étendue de variation des résultats obtenus par les diverses méthodes chimiques ou physico-chimiques est ici beaucoup plus considérable, l'intervalle représenté pour l'étalon 03 correspondant strictement à un minimum, de sorte que nous sommes en droit de penser que, dans le cas particulier du manganèse, nos déterminations sont les plus sûres et surpassent probablement les valeurs recommandées. Par exemple, il est extrêmement probable que la teneur en MnO attachée au spécimen 07 se situe au niveau de 0,0025 ± 0,0005 %, comme nous l'avons trouvé de plusieurs manières et non de 0,08 % (valeur recommandée).

SiO_2 (fig. 21*a* et *b*). — La correction apportée par la double mesure est efficace, bien que moins spectaculaire, car les effets de matrice ne sont jamais très considérables. Il convient d'ajouter qu'il s'agit entre tous les dosages de celui où les chimistes obtiennent la meilleure précision relative, alors qu'il est pour nous le plus difficile en ce qui concerne la reproductibilité de préparation. Les résultats obtenus sont néanmoins satisfaisants, moyennant les précautions énoncées.

Al_2O_3 (fig. 22*a* et *b*). — On peut faire la même remarque à propos de l'aluminium, dans la mesure où on exige la même précision relative. Les résultats chimiques sont plus dispersés que dans le cas de la silice. Les autres éléments ont donné des résultats d'une qualité comparable à celle obtenue pour le fer ou pour le manganèse et nous n'y insisterons pas davantage dans le cadre de ce travail.

Nous ferons remarquer, en terminant ce chapitre, que les spécimens étudiés sont très différenciés, comprenant aussi bien les roches magnésiennes ou alumineuses que les silicates proprement dits, et présentent par conséquent un éventail très large de compositions. La méthode décrite permet de ne pas s'en soucier. Elle atteint chaque élément pour lui-même, de façon quasi absolue, et sans qu'on ait en principe à connaître du reste de la composition. Bien qu'il s'agisse avec ces roches, répétons-le, d'un travail relativement délicat, on peut constater que les résultats obtenus supportent, dans tous les cas, la comparaison avec les valeurs officielles ou recommandées.

8. — Résumé. Conclusion générale.

La méthode de double concentration (dilution) ainsi décrite apparaît comme particulièrement puissante pour la poursuite des objectifs de l'analyse élémentaire en général. En effet, et en tant que nouvelle technique spectrométrique, elle lève le principal obstacle à l'analyse quantitative exacte, celui constitué par l'effet interéléments; elle le fait d'une manière très simple, en laissant parler l'échantillon qui inscrit lui-même la valeur de son effet matriciel en ce qui concerne la réponse de l'élément étudié, ou des éléments étudiés, sans limitation de nombre; chaque élément est déterminable, indépendamment de tous les autres, sans même qu'il soit nécessaire de connaître la nature de l'échantillon.

Fondée sur la comparaison des intensités, i_1 et i_2, de deux solutions renfermant des concentrations x_1 et x_2 ($x_2 = nx_1$) de l'échantillon dans un solvant (fondant) convenable, la correction apportée suivant la formule simple :

$$\underset{\text{intensité corrigée}}{i'_2} = \underset{\text{facteur numérique}}{(n-1)} \cdot \underset{\text{intensité mesurée}}{i_2} \cdot \underset{\text{correction pour matrice}}{\frac{i_1}{i_2 - i_1}}$$

permet d'atteindre une grandeur (i'_2) strictement proportionnelle à la concentration recherchée de l'élément fluorescent, avec une exactitude théorique qui est de l'ordre d'une fraction de %, en valeur relative, dans la très grande majorité des cas (et de 1 à 2 % dans les cas très défavorables), et cela quelle que soit la complexité de l'échantillon, ou celle du rayonnement primaire excitateur. Ce degré d'exactitude est d'ailleurs en harmonie avec la précision expérimentale ou reproductibilité, qui ne peut guère être meilleure que 0,5 %, en général, et cela moyennant déjà un grand soin dans les préparations et une optimisation des conditions

de mesure. Tous les calibrages sont, par définition, linéaires dans ce procédé, ce qui simplifie considérablement les problèmes d'étalonnage.

La méthode est de plus absolument générale, en ce sens qu'elle est applicable à l'analyse de tous les corps ou matériaux susceptibles d'être mis en solution liquide ou solide, pour tous les éléments justiciables de la fluorescence X et à tous les niveaux de concentration; elle conserve en effet l'avantage d'une grande sensibilité, car aucune limitation n'est prescrite pour les concentrations (x_1, x_2) utilisées, hormis celles fixées par les limites de solubilité. Enfin nous avons signalé quelques avantages mineurs mais intéressants, comme celui de corriger automatiquement pour la perte au feu, s'il y a lieu, ou encore pour les pertes de comptage.

La seule limitation pour cette méthode se rencontre du côté du dosage des très faibles teneurs ou des traces quand la précision *pratique* des calculs et par conséquent la fiabilité des résultats se dégradent. Nous avons indiqué et montré sur un exemple (section 7.3, dosage du manganèse), qu'on peut alors avoir recours à un procédé indirect pour la correction de matrice et retrouver ainsi de hautes performances.

Bien que la méthode soit utilisable en de nombreux domaines, nous estimons actuellement que les domaines d'élection seront, d'une part l'analyse des matières premières et notamment celle des minerais, d'autre part l'analyse de toutes sortes de solutions ou de liquides. En ce qui concerne les performances, et sur un plan général, il fait peu de doute qu'en matière d'analyse de minerais complexes par exemple, la méthode s'avérera très supérieure aux méthodes traditionnelles sous le triple rapport de la commodité, de la rapidité et de la fiabilité des résultats, en particulier s'il s'agit d'analyses variées et non répétitives. Dans un domaine plus délicat comme celui de l'analyse très précise des roches silicatées, une étude attentive (cf. 7.3), publiée par ailleurs, nous a montré que les performances étaient limitées seulement par des facteurs *pratiques*, comme la qualité des mesures et surtout celle des préparations; moyennant sur ces points des améliorations, qui ne manqueront pas d'être apportées, on entrevoit le moment où la méthode de fluorescence X pourra non seulement soutenir favorablement la comparaison avec les meilleures techniques analytiques, mais même servir dans bien des cas de méthode de référence.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. Claisse, *Analyse quantitative précise par fluorescence X*, R.P. n° 327, Ministère des Mines, Québec, 1956.

[2] H. J. Rose, I. Adler et F. J. Flanagan, *Appl. Spectry*, 1963, **17**, 81.

[3] R. Glocker et H. Schreiber, *Ann. Phys.*, 1928, **85**, 1089.

[4] I. Adler et J. M. Axelrod, *Spectrochim. Acta*, 1955, 7, 91.

[5] J. Sherman, A theoretical derivation of the composition of mixable specimens from fluorescent X-ray intensities. *Advances in X-Ray Analysis*, Vol. 1, p. 231. Plenum Press, 1958.

[6] P. T. Davies et J. L. Kendall, *Brit. J. Appl. Physics*, 1960, **11**, 485.

[7] R. Tertian, A rapid and accurate X-ray determination of the rare earths elements in solid or liquid materials using the double dilution method, 17 th Ann. Denver X-ray Conf., Estes Park, Colorado, 1968. *Advances in X-Ray Analysis*, Vol. 12, p. 546. Plenum-Press, 1969.

[8] R. Tertian, *Compt. Rend.*, 1968, **266**, 617.

[9] R. Tertian, Contrôle de l'effet de matrice en fluorescence X et principe d'une méthode quasi-absolue d'analyse quantitative en solution solide ou liquide, *Spectrochim. Acta*, 1968, **23** *B*, 305.

[10] R. Tertian, 29e Congrès du Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques, Paris, 1968; *Méthodes Phys. Anal.*, 1969, **5**, 49.

[11] R. Tertian, Quantitative chemical analysis with X-ray fluorescence spectrometry. An accurate and general mathematical correction method for the interelement effects, *Spectrochim. Acta*, 1969, **24** *B*, 447.

[12] R. Tertian, *Chimie Analytique*, 1969, **51**, 525.

[13] R. Tertian, Fluorescence X excitée par un rayonnement polychromatique. Sur la notion de longueur d'onde primaire monochromatique équivalente, *Compt. Rend*,. 1970, **270**, 952.

[14] R. Tertian, Quantitative X-ray fluorescence analysis using solid solution specimens. A theoretical study of the influence of the quality of primary radiation, *Spectrochim. Acta*, 1971, **26** *B*, 71.

[15] R. Tertian, Analyse par fluorescence X des solutions solides. Évaluation théorique des performances de la méthode de double concentration, XVIe Colloquium Spectroscopicum Internationale, Heidelberg, 4-9 Octobre 1971.

[16] R. Tertian, X-ray fluorescence analysis of liquid and solid solution specimens. A theoretical account of the double concentration method and its performances, *Spectrochim. Acta*, 1972, **27** B, 159.

[17] L. Von Hamos, *Arkiv. Mat. Astron. Fysik*, 1945, **31**, 1.

[18] E. Gillam et H. T. Heal, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1952, **3**, 353.

[19] G. E. Noakes, *A.S.T.M. Spec. Techn. Publ.*, 1954, **157**, 57.

[20] J. Sherman, *Spectrochim. Acta*, 1955, **7**, 283.

[21] N. Spielberg, *Philips Res. Rept.*, 1959, **14**, 215.

[22] A. Guinier, *Rev. Universelle Mines*, 1961, **17**, 143.

[23] R. Müller, *Spectrochim. Acta*, 1962, **18**, 123.

[24] R. Müller, *Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz*, p. 54 et suivantes. R. Oldenbourg, 1967.

[25] K. G. Carr-Brion, *Analyst*, 1964, **89**, 346.

[26] J. Leroux et M. Mahmud, *Anal. Chem.*, 1966, **38**, 76.

[27] A. Strasheim et M. P. Brandt, *Spectrochim. Acta*, 1968, **23** *B*, 535.

[28] C. T. Ulrey, *Phys. Rev.*, 1918, **11**, 401.

[29] H. Kulenkampff, *Ann. Physik*, 1922, **69**, 548.

[30] H. A. Kramers, *Phil. Mag.*, 1923, **46**, 836.

[31] J. V. Gilfrich et L. S. Birks, *Anal. Chem.*, 1968, **40**, 1077.

[32] L. S. Birks, *X-ray Spectrochemical Analysis*, Appendice 1, p. 121. Interscience Publishers, 1969.

[33] J. A. Victoreen, *J. Appl. Phys.*, 1949, **20**, 1141.

[34] R. Tertian, *Spectrochim. Acta*, 1972, **27** B, 155.

[35] J. Lucas-Tooth et C. Pyne, *Advances in X-ray Analysis*, Vol. 7, p. 523. Plenum Press, 1964.

[36] M. Renaud, *Compt. Rend.*, 1963. **256**, 3086, 3837; 1963, **257**, 3379.
[37] T. Shiraiwa et N. Fujino, *Japan J. Appl. Phys.*, 1966, **5**, 886.
[38] R. Tertian, Colloque Rayons X et Sciences de la Terre (Siemens), Monaco, 1969.
[39] J. Faucherre, B. Grubis et R. Vie le Sage, Dosage par spectrométrie de fluorescence X du calcium, du baryum, du zinc, du soufre et du phosphore dans les hydrocarbures liquides, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 850.
[40] J. C. Khouberman, Communication privée.
[41] M. Roubault, H. de la Roche et K. Govindaraju, *Sciences de la Terre*, 1966, XI, 105; 1968, XIII, 379.
[42] H. de la Roche et K. Govindaraju, *Bull. Soc. Franc. Céram.* 1968, **85**, 35; 1971, **90**, 3.
[43] M. Fleischer, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1969, **33**, 65.
[44] F. J. Flanagan, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1969, **33**, 81.
[45] R. Tertian et R. Geninasca, *X-ray Spectrometry*, 1972, **1**, 83.

PERMIS D'IMPRIMER

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Fluorescence X.
Théorie et pratique de l'analyse des solutions liquides ou solides.
par une méthode de double mesure.

Vu et approuvé :
Paris, le 15 juin 1972,
Le Président
de l'Université de Paris VI,
André HERPIN

IMPRIMERIE DURAND, CHARTRES-LUISANT, FRANCE (1972)